

Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung
eines gradientenlosen Kreislaufreaktors
mit Innenkreislauf (CO-Oxidation)

von

Siegfried Sattelberger

Erlangen, 1980

1980 № 4 38

Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung eines gradientenlosen Kreislaufreaktors mit Innenkreislauf (CO-Oxidation)

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR



vorgelegt
von

Siegfried Sattelberger

Erlangen, 1980



Als Dissertation genehmigt vom

Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	27.2.1980
Tag der Promotion:	17.7.1980
Dekan:	Prof. Dr. H. Niemann
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hofmann
	Prof. Dr. S. Peter

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann danke ich für das sehr interessante Thema, für seine vielseitige Unterstützung und für sein förderndes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. U. Hoffmann danke ich für seinen Beitrag an der Betreuung dieser Arbeit und für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Ebenso gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie I, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Herren Richter und Roth für den Bau des Reaktors, den Herren Dommer und Schneider für die elektronische Ausrüstung der Anlage sowie Frau I. Deschermeyer für ihr Engagement bei den Experimenten.

Danken möchte ich auch Herrn Herbig von der Elektrotechnischen Zentralwerkstatt des Fachbereichs Ingenieurwissenschaften für seine Mitarbeit an der Verbesserung des Reaktorantriebs.

Durch Entgegenkommen der Firmen SIEMENS AG, Nürnberg, Caterpillar, Frauenaurach, und Weiler, Herzogenaurach, konnten aufwendige Entwicklungsarbeiten schnell und kostensparend durchgeführt werden. Dafür sei den Firmenleitungen und den Mitarbeitern, deren Unterstützung mir zuteil wurde, gedankt.

Danken möchte ich nicht zuletzt den Damen E. Stiegler für das Schreiben der Arbeit und R. Dommer für das Anfertigen der Zeichnungen.

Erlangen, im Februar 1980

Siegfried Sattelberger

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung, Aufgabenstellung	1
2. Bemerkungen zur Konstruktion eines Kreislaufreaktors	6
2.1 Voraussetzungen, Forderungen	6
2.2 Verwirklichung	10
3. Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage	11
3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus	11
3.1.1 Gasdosiereinheit	11
3.1.2 Analysen- und Meßeinheit	14
3.1.2.1 Konzentrationsmessung	14
3.1.2.2 Temperaturmessung	17
3.1.2.3 Sonstige Messungen	17
3.1.3 Reaktoreinheit	19
3.1.3.1 Katalysatorschütttschicht ..	19
3.1.3.2 Kreisgasrückführung	22
3.1.3.3 Kreisgasgebläse	22
3.1.3.3.1 Lagerung des Pumpenläufers	24
3.1.3.3.2 Antrieb des Läufers	24
3.1.3.4 Reaktorthermostatisierung .	27
3.2 Inbetriebnahme der Versuchsanlage	29
3.2.1 Prüfung des Reaktors auf Gradienten- freienheit	29
3.2.1.1 Einfluß des äußeren Stoff- transports (Filmdiffusion)	29
3.2.1.2 Einfluß des inneren Stoff- transports (Porendiffusion)	29
3.2.1.3 Einfluß von Temperatur- gradienten	31
3.2.1.3.1 Axialer Temperatur- gradient	31
3.2.1.3.2 Interpartikulärer Tempe- raturgradient	31

3.2.2 Prüfung des Reaktors auf Rührkesselverhalten	32
3.2.3 Prüfung des Reaktors auf katalytische Wandreaktionen	34
3.2.4 Ermittlung des Kreislaufverhältnisses	38
3.2.4.1 Berechnung des Volumenstroms aus dem Druckverlust der Schüttung mit Hilfe der Beziehung nach ERGUN	38
3.2.4.2 Berechnung des Volumenstroms über die Messung des Strömungsprofils mit Hilfe eines Hitzdrahtanemometers	42
3.2.4.2.1 Kalibrierung des Hitzdrahtanemometers	46
3.2.4.2.2 Messung des Geschwindigkeitsprofils	48
3.2.4.3 Messungen des Volumenstroms mit Hilfe einer Modellschüttung	48
4. Theoretische Grundlagen für die Auswertung der Versuchsdaten	53
4.1 Modellierung des Kreislaufreaktors	53
4.1.1 Modellierung als Differentialreaktor mit Rückführung	53
4.1.2 Modellierung als ideal durchmischter Rührkessel	55
4.2 Kinetische Modelle für die Testreaktion ..	56
4.3 Statistische Versuchsplanung und -auswertung	58
4.3.1 Aufstellung des Versuchsplans	59
4.3.2 Bestimmung der Parameter in den Modellen	60
4.3.3 Prüfen der Parameter auf Signifikanz	61
4.3.4 Überprüfen des Modells auf Adäquatheit	62

	Seite
4.4 Modelldiskriminierung	63
5. Durchführung der kinetischen Messungen, Versuchsergebnisse	66
5.1 Vorbereitung des Katalysators	66
5.2 Durchführung des Versuchsplans	66
5.2.1 Einstellwerte, Randbedingungen	66
5.2.2 Histogramm der Versuche	72
5.2.3 Versuchsergebnisse	77
6. Auswertung der Versuchsergebnisse	79
6.1 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit .	79
6.2 Ermittlung der Parameter der ausgewählten Modelle	79
6.3 Prüfung auf Adäquatheit der Modelle	90
6.4 Parameterbestimmung durch nichtlineare Anpassung	92
6.5 Modelldiskriminierung	99
6.6 Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten	102
6.7 Überprüfung des Einflusses der Poren- diffusion	105
6.8 Alterungsverhalten des Katalysators	108
7. Zusammenfassung, Ausblick	109
8. Literaturverzeichnis	113
9. Verzeichnis der Symbole und Indizes	117
9.1 Symbole	117
9.2 Indizes	119

1. Einleitung, Aufgabenstellung

Bei industriellen Prozessen, insbesondere bei Umsetzungen mit Gasen, wie z.B. bei der Produktion von Methanol, Ammoniak, Schwefelsäure und verschiedenen Petrochemikalien, spielt die Anwendung von Katalysatoren eine überaus bedeutungsvolle Rolle. Die besonderen Vorteile der Katalysatoren für heterogen-katalytische Gasphasereaktionen liegen dabei einerseits bei der zum Teil enormen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur nichtkatalysierten Umsetzung, andererseits in der selektiven Wirkung auf bestimmte, gewünschte Hauptreaktionen in komplexen Reaktionssystemen. Diese wichtigen Charakteristika ermöglichen überhaupt erst die technische Darstellung bestimmter Chemikalien, wie z.B. Ammoniak aus den Elementen oder die Herstellung von Acrolein durch die partielle Oxidation von Propen.

Bei der Auswahl und Entwicklung von Katalysatoren für technische Prozesse kann man in der Praxis im allgemeinen nur empirisch vorgehen und ist weitgehend von der Erfahrung abhängig. Ein wichtiges Hilfsmittel ist dabei die experimentelle Erprobung von Katalysatoren in Laborreaktoren. In der Vergangenheit wurden dafür eine Vielzahl von Laborreaktorbauformen entwickelt und erprobt [5, 24], die sich in vier Typen klassifizieren lassen:

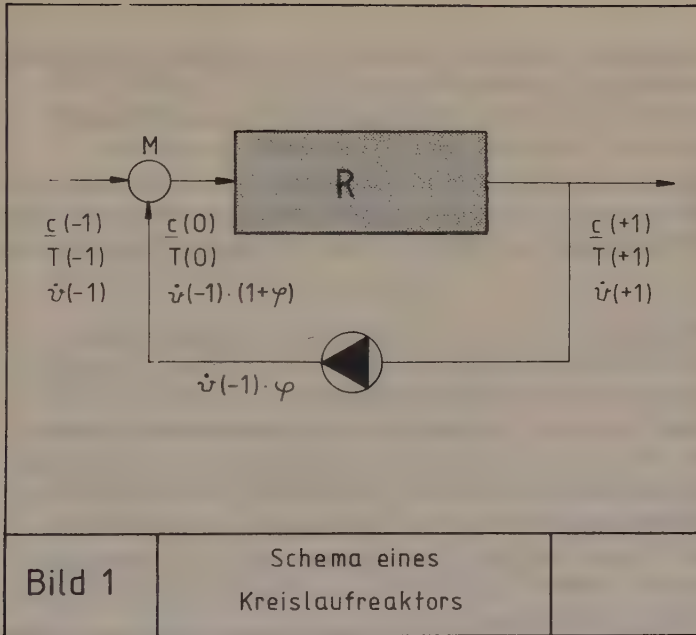
1. Integralreaktoren
2. Differentialreaktoren
3. Kreislaufreaktoren
4. Pulsreaktoren

Für die Untersuchung der Kinetik heterogen-katalytischer Gasphasereaktionen werden immer häufiger die Kreislaufreaktoren bevorzugt, weil diese die Vorteile der Inte-

gral- und Differentialreaktoren in sich vereinigen. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den kontinuierlich durchströmten, gradientenlosen Kreislaufreaktoren zu, weil mit deren Hilfe die Kinetik einer katalytischen Umsetzung frei von Verfälschungen durch Temperaturgradienten, Stoff- und Wärmetransporthemmung, Homogenreaktionen (unter bestimmten Bedingungen) u.ä., an genau definierten Punkten des Versuchsfeldes¹⁾ studiert werden kann. Da eine absolute Gradientenfreiheit nicht verwirklichtbar und für praktische Belange auch nicht erforderlich ist, gilt ein Kreislaufreaktor dann als gradientenlos, wenn diejenigen Parameter, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, die (nur makroskopisch meßbare) Geschwindigkeit der chemischen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche nur so stark beeinträchtigen, daß der verursachte Fehler ϵ in der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der geforderten oder erzielbaren Genauigkeit liegt. Damit ist auch festgelegt, daß die Reaktionszone des Kreislaufreaktors für den jeweils gegebenen Fall als Differentialreaktor zu betrachten ist und daß gilt [13] (Bild 1):

$$\left| \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} - \frac{c_i(+1) - c_i(0)}{v_i \tau} \right| < \epsilon$$

-
- 1) Die einzelnen Punkte des Versuchsfeldes sind z.B. durch die Kombination einer bestimmten Temperatur T und eines bestimmten Konzentrationsvektors $\underline{c}$ gegeben. Das Versuchsfeld ist begrenzt, weil in der Praxis nur bestimmte Temperaturbereiche sinnvoll sind bzw. realisiert werden können und der Konzentrationsvektor $\underline{c}$ bei gegebenem Reaktionsschema durch die Kinetik und die Zulaufkonzentrationen festgelegt wird.



Im Grunde genommen ist ein gradientenloser Kreislaufreaktor also ein Differentialreaktor mit Rückführung. Wie in Kap. 4 noch gezeigt wird, wirkt sich die Rückführung als Konzentrationsdifferenzverstärker mit dem Verstärkungsfaktor $(1+\varphi)$ für die Konzentrationsdifferenz in der Reaktionszone aus. Damit kann durch die geeignete Wahl des Kreislaufverhältnisses φ , im Gegensatz zu Differentialreaktoren ohne Rückführung, auf die Meßgenauigkeit der Analysengeräte Rücksicht genommen werden.

Auf dem Gebiet der kontinuierlich durchströmten Kreislaufreaktoren sind in der Vergangenheit eine Reihe von

Reaktortypen entwickelt worden. Die wichtigsten Arbeiten stammen dabei von BRISK et.al [25, 35], CARBERRY [26], LIVBJERG et.al [27], HEDDEN und LÖWE [28], KORNEICHUK et.al [29], ADLER et.al [5], SIDOROV et.al [36], TAJBL et.al [37], BUTT [38], BRITTAİN et.al [14], PERKINS et.al [39], BENETT und BROWN [40], ROSS und CALDERBANK [41], BERTY [3] sowie LUFT und RÖMER [30].

Aufbauend auf diesen Arbeiten soll im Rahmen dieser Arbeit ein neuer kontinuierlich durchströmter, gradientloser Kreislaufreaktor entwickelt werden, der möglichst universell einsetzbar ist. Vorarbeiten [2] zeigten, daß sich für die weitere Entwicklung am besten die Reaktortypen mit festangeordnetem Katalysator und Kreisgasrückführung mittels Gaskreiselpumpe im Innenkreislauf¹⁾ (z.B. vom BERTY-Typ) eignen. Bei der Weiterentwicklung sollen insbesondere die Schwachstellen der bisherigen Entwicklungen, wie

- o Lagerung der Kreisgasförderpumpe
- o Antrieb der Kreisgasförderpumpe
- o Kraftübertragung
- o maximales Kreislaufverhältnis
- o V/V(R)-Verhältnis
- o Bauart der Kreisgasförderpumpe
- o einfaches Wechseln des Katalysators

1) Bei Reaktoren mit Innenkreislauf wird das Gas im Gegensatz zu Reaktoren mit Außenkreislauf innerhalb des Reaktors mit Reaktionstemperatur zurückgeführt.

- o Reaktorthermostatisierung
- o Durchströmung der Katalysatorschicht

verbessert werden. Die Erprobung des verbesserten Reaktors soll am Beispiel der CO-Oxidation an einem CuO-Katalysator (Girdler G 108b) erfolgen. Die Erprobung erstreckt sich auf vier Teilaufgaben:

1. Nachweis der mechanischen Tauglichkeit der Konstruktion
2. Nachweis der Gradientenfreiheit
3. Entwicklung einer Meßmethode für das Kreislaufverhältnis
4. Ermittlung der Kinetik der CO-Oxidation

Der zweite, mehr theoretische Teil der Arbeit, soll die Aufgabengebiete

- o Auswahl kinetischer Modelle für die Testreaktion aus der Literatur
- o Statistische Versuchsplanung (faktorielle Versuchspläne) zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Modelle
- o Bewertung der Parameter anhand statistischer Methoden
- o Statistisch fundierte Modelldiskriminierung zur Auswahl des besten kinetischen Modells

umfassen.

2. Bemerkungen zur Konstruktion eines Kreislaufreaktors

2.1 Voraussetzungen, Forderungen

Die Ermittlung hinreichend genauer kinetischer Daten von heterogen-katalytischen Gasreaktionen setzt voraus, daß

- o der benutzte Kreislaufreaktor reproduzierbar und weitgehend gradientenfrei arbeitet,
- o unerwünschte chemische Reaktionen außerhalb der Kontaktschicht (Homogenreaktionen, Wandreaktionen) nur in vernachlässigbarem Umfang ablaufen,
- o physikalische Effekte (Kondensation, Totraumbildung, Transportphänomene außerhalb des Katalysatorkorns) möglichst nicht auftreten.

Ausgehend von diesen Voraussetzungen lassen sich eine Reihe von Forderungen an die Bauweise eines Kreislaufreaktors herleiten:

- o Ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeiten in der Schüttung sollten verifizierbar sein, um interpartikuläre Transporteinflüsse zu verringern und hinreichend kleine Verweilzeiten τ' in der Schüttung zu ermöglichen.
- o Ausreichend hohe Druckverluste Δp über die Schüttung sollten überwindbar sein, damit auch der Einsatz von feinkörnigen Katalysatorproben möglich ist.
- o Ausreichend große Katalysatormengen sollten einsetzbar sein, um Aktivitätsschwankungen auszugleichen und Störungen der Strömungsverhältnisse in der

Katalysatorschüttung¹⁾ (Randgängigkeit infolge der gegebenen radialen ϵ -Verteilung) zu verringern.

- o Toträume in den Gaswegen sollten vermieden werden, um ein ideales Verweilzeitverhalten sicherzustellen.
- o Das Verhältnis von Reaktorvolumen zu Reaktionsvolumen sollte möglichst klein, im Idealfall = 1 sein, um den Einfluß von Homogen- und Wandreaktionen weitgehend auszuschalten.
- o Die Reaktionszone sollte isotherm gehalten werden können.
- o Der Reaktionsraum sollte nicht mit Stoffen kontaminiert werden können, die Einfluß auf die zu untersuchende chemische Reaktion haben (z.B. Lagerschmierstoffe, Abrieb von Dichtungen u.a.).
- o Die Kreisgasfördereinrichtung sollte variabel in ihrer Fördermenge sein, um immer den optimalen Arbeitspunkt einstellen zu können²⁾.
- o Die Gasführung im Reaktor sollte so gewählt werden, daß gegebenenfalls vorhandene kondensierbare Stoffe nicht auskondensieren können.
- o Der Katalysatorwechsel sollte einfach und schnell möglich sein.

-
- 1) Eine ringförmige Anordnung des Katalysators sollte möglichst vermieden werden, weil bei einer zylindrischen Katalysatoranordnung die gleiche Störung der Hydrodynamik (Randgängigkeit) mit einer wesentlich geringeren Katalysatormenge erreicht wird!
 - 2) Die Kreisgasfördermenge sollte mindestens so groß sein, daß der Einfluß der Filmdiffusion vernachlässigbar wird, sollte aber maximal so groß sein, daß der Druckverlust Δp in der Reaktionszone die Gradientenfreiheit nicht beeinträchtigt.

- o Der Reaktor sollte für den Dauerbetrieb geeignet sein.

Die Erfüllung dieser Anforderungen ist zum Teil über verschiedene Wege möglich. Dabei dürfen die einzelnen Forderungen aber nicht isoliert betrachtet werden, weil durch konträre Wirkung - in Tabelle 1 mit gleichen Ziffern bezeichnet - manche Wege nicht mehr gangbar sind. Durch gezieltes Streichen dieser Wege - in Tabelle 1 mit dem Symbol * gekennzeichnet - ergeben sich die - in Tabelle 1 grau unterlegten - Maßnahmen, mit denen die gestellten Forderungen erfüllt werden können.

Diese Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß ein weitgehend universell einsetzbarer Kreislaufreaktor im Prinzip folgende Trends in seinen Konstruktionsmerkmalen aufweisen sollte:

- o großes Reaktionsvolumen
- o kleine Gaskreislaufpumpe mit hoher Leistung
- o weitgehende Integration von Kreislaufpumpe, Reaktionszone und Kreislauf
- o Umhüllung des Kreislaufs und der Reaktionszone mit einem Thermostatisiermantel

Zur Frage der Auswahl von Kreislaufreaktortypen sei im übrigen auf die entsprechende Literatur [1, 2] verwiesen.

Forderung	denkbarer Lösungsweg		
		1	*
hohe Strömungsgeschwindigkeit	• große, langsamlaufende Pumpe	1	*
	• kleine, schnelllaufende Pumpe		
	• kleiner Durchmesser der Schüttung	2	*
Überwindung eines hohen Druckverlustes Δp in der Schüttung	• schnelllaufende Kreiselpumpe		
	• Kolben-/Membranpumpe	1	*
große Katalysatormenge	• großes Katalysatorvolumen	2 3	
	• kleines Volumen in der Rückführung und im Kreisgasförderorgan	1	
kleines $\frac{V}{V(R)}$ - Verhältnis	• großes Katalysatorvolumen	3	*
	• kleines Katalysatorvolumen	3	*
	• Thermostatisierung der Schüttung, Zentrale Anordnung im Reaktor		
Tabelle 1			

2.2 Verwirklichung

Unter Anwendung bzw. Erfüllung der in Kap. 2.1 diskutierten Konstruktionsmerkmale und Anforderungen wurde ein Kreislaufreaktor entwickelt, wie er in Kap. 3 ausführlich beschrieben ist und sich durch die Merkmale

- o Antrieb der Kreisgasförderpumpe über ein elektromagnetisches Drehfeld und über eine magnetische Kupplung, wodurch auf den Einsatz von dynamischen Dichtungen verzichtet werden konnte
- o Hydrodynamische Lagerung des Pumpenläufers auf Graphitgleitlagern für die radialen Kräfte bzw. auf einem Kippsegmentlager für die axialen Kräfte unter Verwendung des Reaktionsgases als "Schmierstoff"
- o Anwendung hoher Pumpendrehzahlen, wodurch hohe Pumpenleistungen bei geringen Pumpenabmessungen ermöglicht werden
- o Kreisgasrückführung über eine Vielzahl von Kapillaren, die sich wie die Kreisgasförderpumpe und die Reaktionszone im thermostatisierten Teil des Reaktors befinden. Dadurch wird das Einhalten isothermer Reaktionsbedingungen erleichtert und das Auskondensieren kondensierbarer Stoffe verhindert
- o Beheizen bzw. Kühlen des Reaktors mit Luft als Wärmeträger, wodurch auch bei Temperaturen $> 300^{\circ}\text{C}$ einfach und sicher gearbeitet werden kann
- o Einfacher Aufbau des Reaktors, wodurch der Katalysator während des Betriebs schnell auswechselbar ist und Wartungsarbeiten schnell durchführbar sind

auszeichnet.

3. Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage

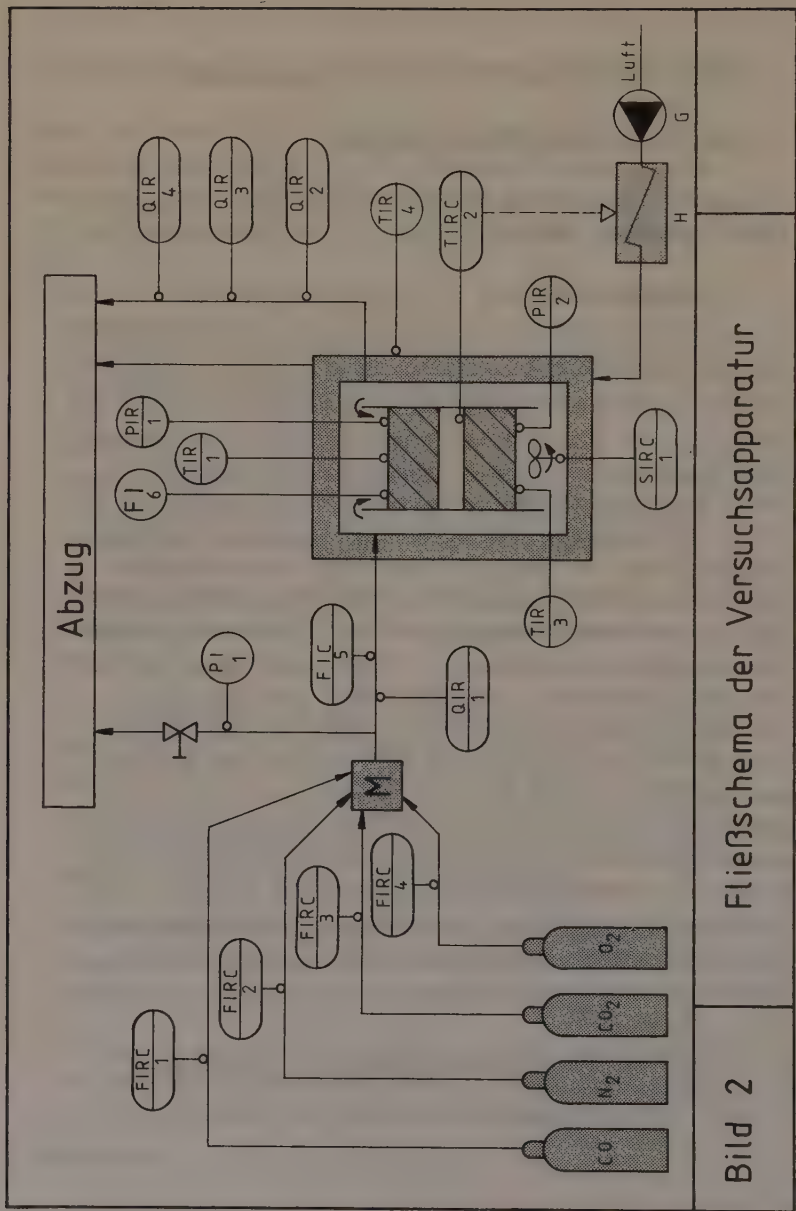
3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Die gesamte Versuchsanlage (Bild 2) besteht im wesentlichen aus drei Teilen.

3.1.1 Gasdosiereinheit

In der Gasdosiereinheit werden die für die Versuchsdurchführung benötigten Gasgemische durch Mischen zeitlich konstanter Volumenströme der entsprechenden Reingase hergestellt. Die Regelung der Reingasvolumenströme erfolgt über je eine Regelstrecke, bestehend aus einem thermischen Massendurchflußmesser (BROOKS Modell Nr. 5810), einem elektronischen Regler mit PI-Verhalten (SIEMENS Teleperm 300) und einem kontinuierlich verstellbarem Magnetventil (BROOKS Modell-Nr. 5835). Der relative Fehler der Regelung ist kleiner als 1%¹⁾. Auf diese Weise können Gasgemische realisiert werden, bei denen der Anteil einer Komponente im Bereich von 0,05 Vol.% bis 100 Vol.% variiert werden kann. Damit die hohe Genauigkeit der Gasgemischerzeugung auch bei kleinen Reaktordurchsätzen gewährleistet ist, wird immer eine gleichgroße Gemischmenge erzeugt, und nur ein Teilstrom in den Reaktor abgezweigt. Dieser Teilstrom wird ebenfalls mit Hilfe einer BROOKS-Durchflußregelstrecke geregelt. Die Kalibrierung der thermischen Massendurchflußmesser erfolgte mit Hilfe eines am Institut entwickelten modifizierten "Seifenblasenzählers" [4].

1) bezogen auf den Maximaldurchsatz der jeweiligen Strecke



Fließschema der Versuchsanordnung

Bild 2

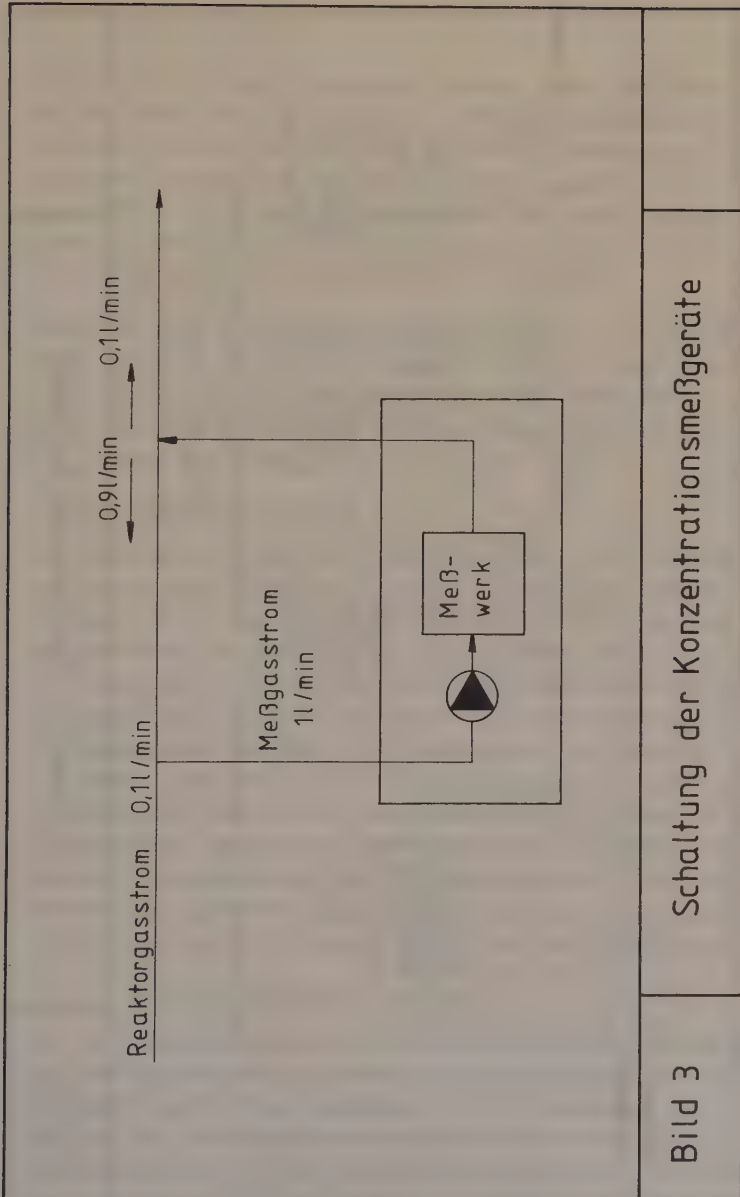
LEGENDE ZU BILD 2

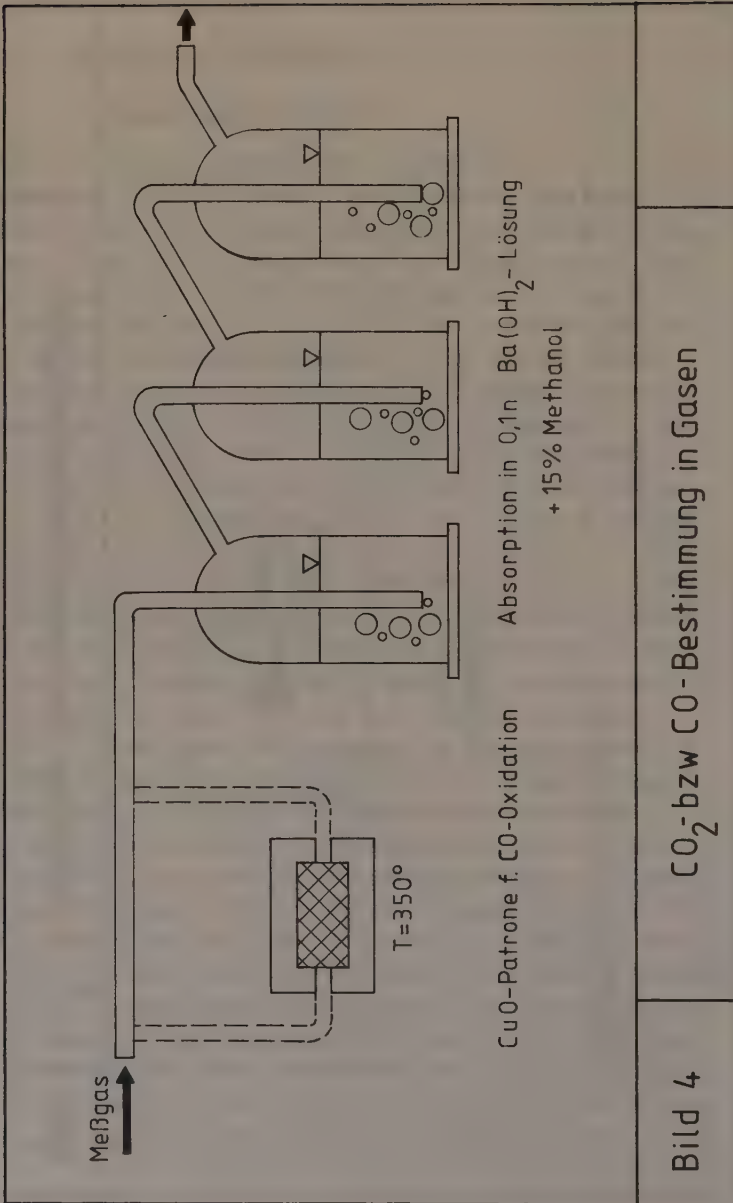
FICR 1...4	DURCHFLUSSREGELUNG FÜR DIE REINGASE MIT ANZEIGE UND REGISTRIERUNG
G	GEBLÄSE
H	HEIZUNG
M	MISCHKAMMER
PI 1	DRUCKANZEIGE
PIR 1,2	DRUCKANZEIGE MIT REGISTRIERUNG (DEHNUNGSMESS-STREIFEN)
QIR 1,2	CO-KONZENTRATIONSMESSUNG MIT REGISTRIERUNG (INFRAROT-SPEKTRO- METER)
QIR 3	CO ₂ -KONZENTRATIONSMESSUNG MIT REGISTRIERUNG (INFRAROT-SPEKTRO- METER)
QIR 4	O ₂ -KONZENTRATIONSMESSUNG MIT REGISTRIERUNG ("MAGNETISCHER WIND")
FIC 5	DURCHFLUSSREGELUNG FÜR DAS REAKTIONS- GEMISCH
TIR 1,3,4	TEMPERATURMESSUNG
TIRC 2	TEMPERATURREGELUNG IN DER REAKTIONSZONE
FI 6	STRÖMUNGSMESSUNG (HITZDRAHTANEMOMETER)
SIRC 1	DREHZAHLENGELUNG DES REAKTORANTRIEBS

3.1.2 Analysen- und Meßeinheit

3.1.2.1. Konzentrationsmessung

Die Konzentrationsmeßeinheit ist abgestimmt auf die Testreaktion $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$. Zur Ermittlung der Kinetik genügt es daher, die Konzentrationsänderung einer Komponente (z.B. CO) zu messen, was mit Hilfe je eines Infrarotanalysators (SIEMENS ULTRAMAT) am Reaktoreingang und -ausgang möglich ist. Zusätzlich zur CO-Konzentrationsdifferenz kann am Reaktorausgang auch der CO_2 -Gehalt (SIEMENS ULTRAMAT) und der O_2 -Gehalt (SIEMENS OXYMAT) gemessen werden, um auf diese Weise zu überprüfen, ob nur die gewünschte Reaktion abläuft. Die verwendeten Konzentrationsmeßgeräte benötigen zum sicheren Betrieb ca. 0,5 ... 1 l Meßgas pro Minute. Da der Kreislaufreaktor mit einem Durchsatz von ca. 0.1 l/min betrieben wird, ist es notwendig, die Meßgeräte parallel zum Reaktorgasstrom zu schalten. Die in den Meßgeräten eingebaute Gasförderpumpe entnimmt dem Reaktorgasstrom die notwendige Gasmenge, versorgt damit die Meßeinrichtung und führt sie wieder in den Reaktorgasstrom zurück (Bild 3). Die Gaszusammensetzung am Reaktoreingang ist aufgrund der Mischungsverhältnisse der Reingasströme bekannt. Die Gaskonzentrationsmeßgeräte (ULTRAMAT, OXYMAT) wurden mit der Gasgemischdosierung kalibriert. Für die Kalibrierung der CO- und CO_2 -Analysatoren wurde zusätzlich eine naßchemische Kalibriermethode entwickelt. Sie basiert auf der Absorption von CO_2 in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung (Bild 4). Dazu wurde eine bestimmte Menge Meßgas zunächst direkt in eine aus drei Waschflaschen bestehende Waschbatterie, in der eine bestimmte Menge 0,1 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung vorgelegt wurde, eingeleitet und das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit 0,1 n HCl-Lösung zurücktitriert. Aus dem Verbrauch konnte der Gehalt an CO_2 errechnet werden. Sollte





neben dem CO_2 auch CO bestimmt werden, wurde das Meßgas vor der Absorption über eine ca. 350° heiße CuO-Patrone geleitet, wobei das CO zu CO_2 oxidierte. Anschließend ging die Prozedur weiter wie bei der CO_2 -Bestimmung, wobei der Katalysator mit Stickstoff bzw. gereinigter Luft ca. 30 min CO_2 -frei gespült werden mußte. Bei der Titration wurde die Summe aus CO_2 + CO erfaßt.

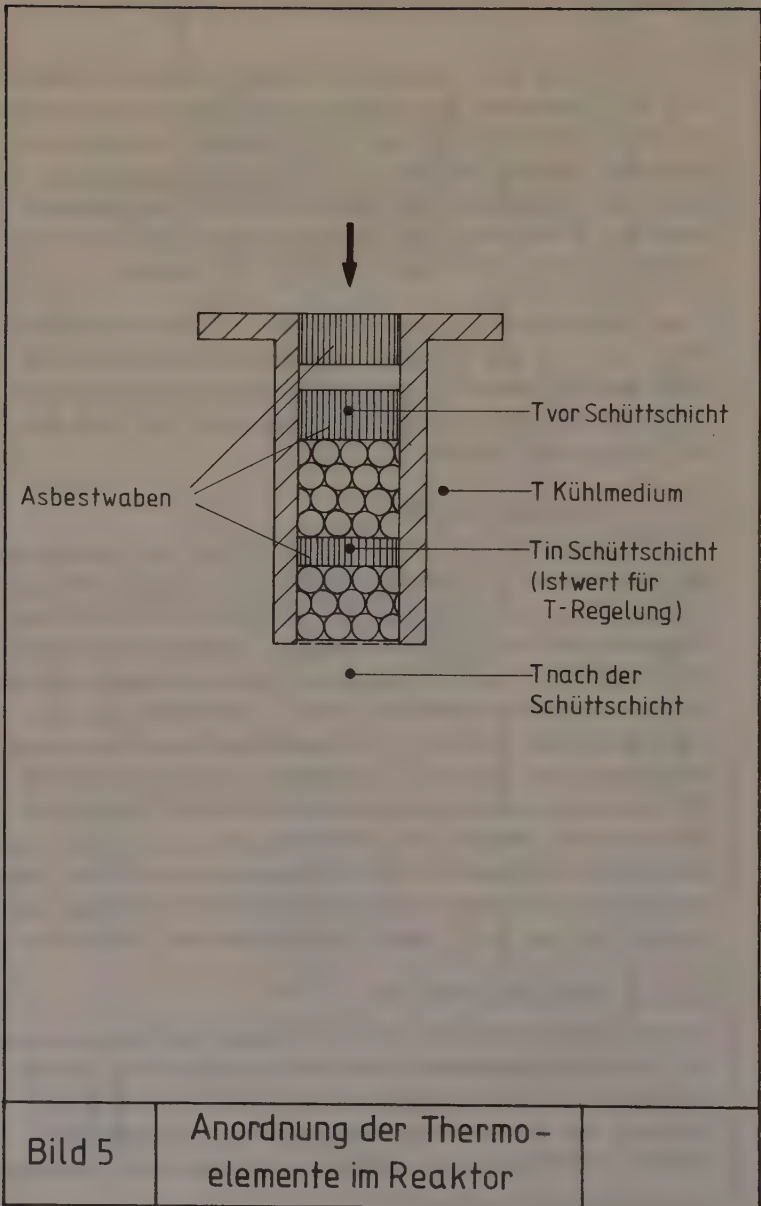
Diese Methode gelingt nur, wenn der Absorptionsflüssigkeit ca. 15 - 20% Methanol zugesetzt werden, weil nur dann das CO_2 quantitativ absorbiert wird. Nach BAYER [32] löst Alkohol das CO_2 bei Raumtemperatur etwa dreimal besser als Wasser.

3.1.2.2 Temperaturmessung

Zur Regelung der Reaktionstemperatur und zur Überprüfung der Isothermie im Reaktor, werden mit Hilfe von ummantelten NiCr-Ni-Thermoelementen (PHILIPS, 0,5 mm $\varnothing$) die Temperaturen vor der Schüttschicht, in der Schüttschicht (Isttemperatur für die Regelung), nach der Schüttschicht und im Kühlmedium gemessen (Bild 5). Ebenso wird die Raumtemperatur gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen liegt bei $\pm 1^\circ\text{C}$ im Bereich von 50 bis 300°C . Sie wird erreicht durch eine elektronische Temperaturkompensation (Messung der Raumtemperatur mit Hilfe eines Widerstandsthermometers und Kompensation auf 20°C). Die Thermoelemente wurden in einem Flüssigkeitsthermostaten (LAUDA) der auf $0,1^\circ\text{C}$ genau einstellbar war, kalibriert.

3.1.2.3 Sonstige Messungen

Zur Prozeßkontrolle und zur Ermittlung von Einstelldaten für Wiederholmessungen werden ferner mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen-Druckaufnehmern der Absolutdruck vor und nach der Schüttschicht sowie die Kreislaufpumpen-Drehzahl (über die Gegen-EMK des Antriebmotors) gemessen.



Alle in Kap. 3.1.2 angesprochenen Meßwerte sowie die Durchflußwerte der Gasdosiereinheit wurden elektronisch angezeigt und mit Hilfe von zwei 12-Punkt-Druckern (SIEMENS 288 x 288) registriert.

3.1.3 Reaktoreinheit

Dem Kreislaufreaktor wird über eine Durchflußregeleinrichtung ein konstanter Volumenstrom $\dot{V}(-1)$ des in der Gasdosiereinheit erzeugten Gasgemisches zugeführt und mit dem Reaktorinhalt vollständig vermischt. Am Reaktorausgang wird der dem Zulaufstrom $\dot{V}(-1)$ entsprechende Volumenstrom $\dot{V}(+1)$ entnommen. Im Reaktor wird der Volumenstrom $\psi \cdot \dot{V}(-1)$ mit Hilfe der Kreisgasförderpumpe über die Kreisgasrückführung und die Katalysatorschüttungsschicht im Kreislauf geführt. Der Querschnittszeichnung (Bild 6) kann der Aufbau des Kreislaufreaktors entnommen werden.

3.1.3.1 Katalysatorschüttungsschicht

Der Katalysator ist in einem eigenen Katalysatorbehälter (Bilder 6+7) untergebracht, wodurch der Kontakt schnell und einfach ausgewechselt werden kann. Am Katalysatorbehälter sind in verschiedener Höhe Kapillarröhrchen, welche aus dem Reaktor herausführen, angebracht, um Thermolemente einführen bzw. Gasproben abziehen zu können. Auf diese Weise ist es möglich, axiale Temperatur-, Konzentrations- und Druckdifferenzen entlang der Reaktionszone zu messen und Aussagen über das geforderte Differentialreaktorverhalten der Schüttung zu machen. Ferner ist über Bohrungen die Einführung einer Hitzdrahtanemometersonde zum Ausmessen des Gasgeschwindigkeitsprofils über den Schüttungsquerschnitt möglich. Diese Messungen ermöglichen die Ermittlung der

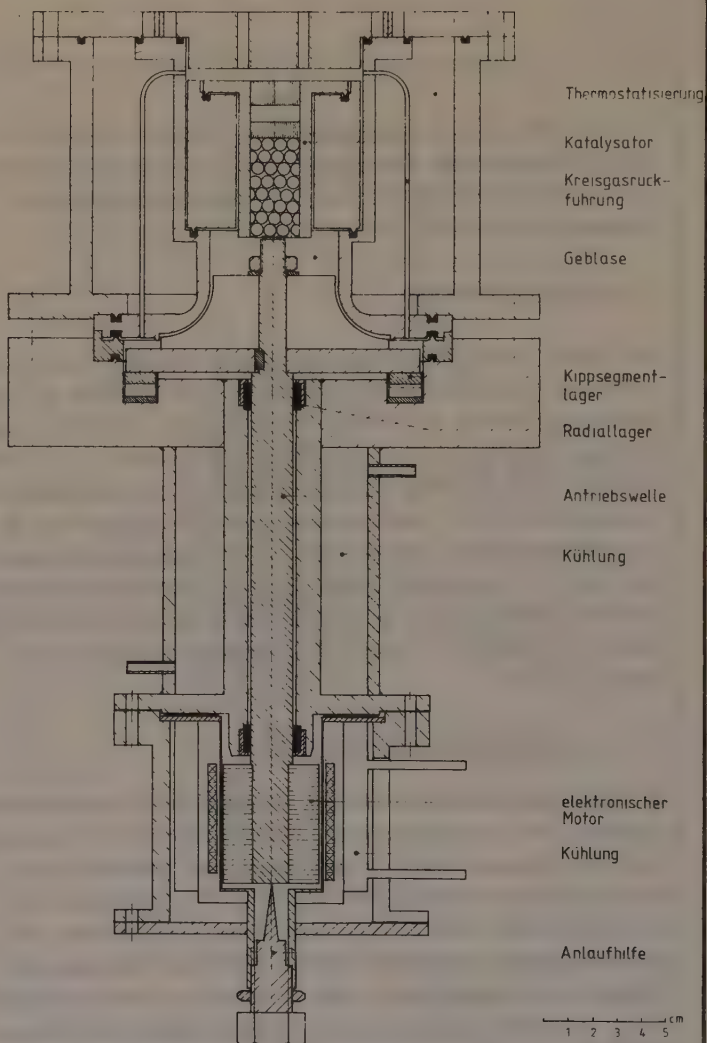
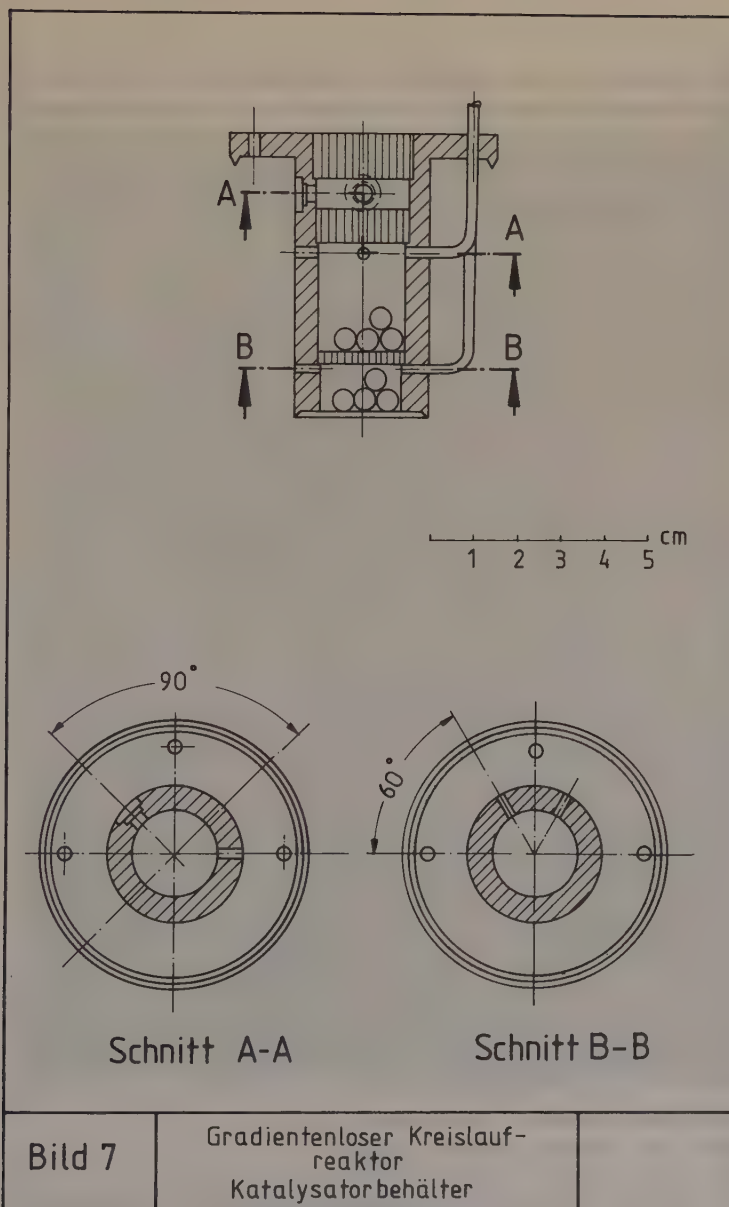


Bild 6

Gradientenloser Kreislauf- reaktor Schnittbild



Verweilzeit in der Schüttung, des Volumenstroms durch die Schüttung und damit die Berechnung des Kreislaufverhältnisses.

3.1.3.2 Kreisgasrückführung

Die Kreisgasrückführung besteht aus 72, um den Katalysatorbehälter konzentrisch angebrachten Kapillarröhrchen vom 1 mm Innendurchmesser (Bild 8). Die Kapillaren wurden einem Ringspalt, wie er bei anderen Konstruktionen verwendet wird, vorgezogen, weil ein Ringspalt mit ähnlich geringem Totvolumen - dieses soll aus genannten Gründen möglichst klein sein - wesentlich schwieriger herzustellen gewesen wäre. Die Kapillaren haben ferner den Vorteil, daß sie gegenüber einem vergleichbaren Ringspalt eine größere Wärmeaustauschfläche aufweisen.

3.1.3.3 Kreisgasgebläse

Für die angestrebten hohen Kreisgasmengen (als Voraussetzung für hohes Kreislaufverhältnis und hohe Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung) eignen sich für den Einsatz im Kreislaufreaktor am besten Beschleunigungspumpen mit Radialläufern, weil diese im Vergleich zu Verdrängerpumpen ein geringeres Volumen besitzen. Durch Erhöhung der Pumpendrehzahl können bei gleichbleibender Fördermenge die Abmessungen des Pumpenlaufrades und damit das Reaktortotraumvolumen noch weiter verringert werden.

Im beschriebenen Kreislaufreaktor wird ein Radial-Lauf-¹⁾rad mit 54 mm Durchmesser, welches mit einer Drehzahl von max. 23 000 Upm betrieben wird, verwendet, womit die geforderten hohen Pumpenleistungen (z.B. 1,9 l/s bei $\Delta p = 240$ mm WS) erreicht werden.

1) Als Laufrad wurde das Pumpenrad eines Abgas-Turboladers (Bauart CATER-PILLAR) verwendet.

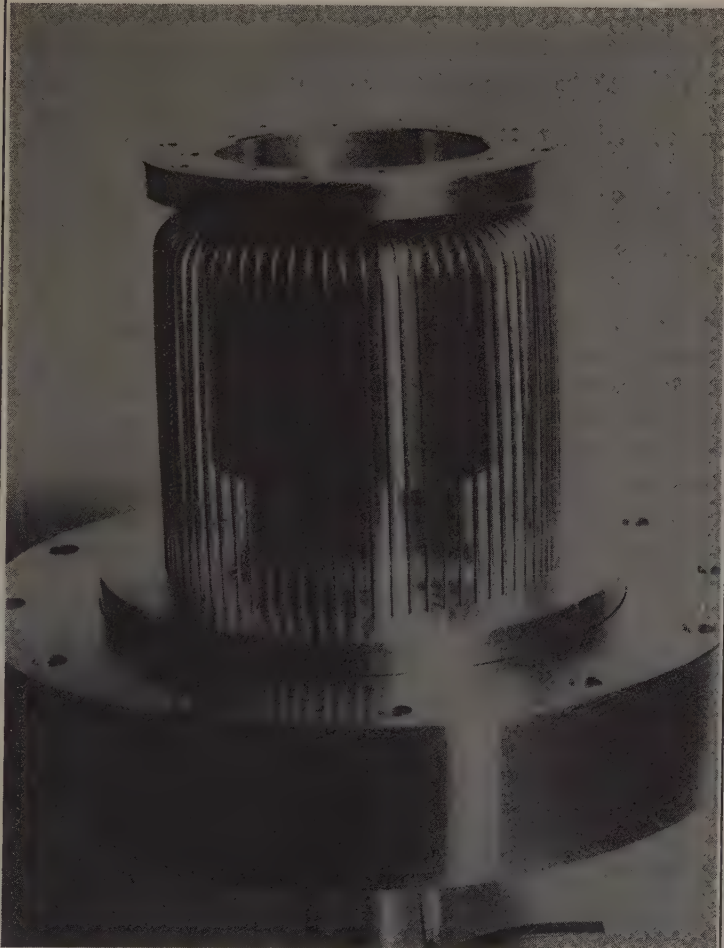


Bild 8

Anordnung der Kapillaren
für die Kreisgasrückführg.

Der Nachteil bei der Anwendung dieser hohen Drehzahlen ist der wesentlich höhere Aufwand bei der Lager- und Antriebstechnik.

3.1.3.3.1 Lagerung des Pumpenläufers

Der Läufer der Kreisgaspumpe besteht aus dem Pumpenrad, der Antriebswelle und dem Permanentmagneten des Antriebsmotors ¹⁾.

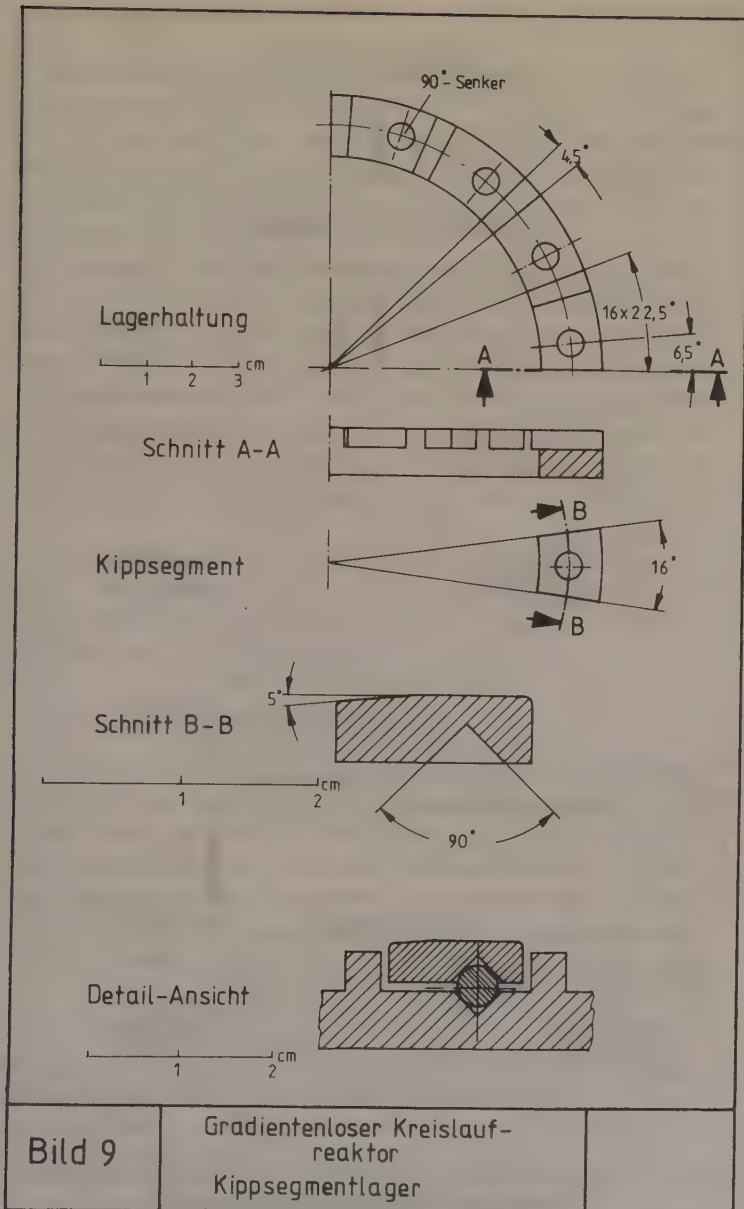
Bei der Lagerung des Läufers ist die hohe Drehzahl von Vorteil. Sie ermöglicht die hydrodynamische Lagerung mit Eigenschmierung durch das Reaktionsgas. Die axialen Lagerkräfte werden aufgenommen, dadurch daß das Laufrad mit seinem größten Umfang auf einem selbstentwickelten [2] Kippsegmentlager (Bild 9) aufliegt. Bedingt durch die hohe Drehzahl und die Bauweise der Segmente, bildet sich zwischen Läufer und Lager ein Gasfilm aus, auf dem der Läufer "schwimmt". Bei dieser Art von Lagerung ist von Vorteil, daß keine Fremdschmierung notwendig ist, und dadurch die Gefahr des Lagerfressens infolge Schmiermittelausfalls und die Gefahr der Katalysatorvergiftung durch Fermdstoffe nicht gegeben ist.

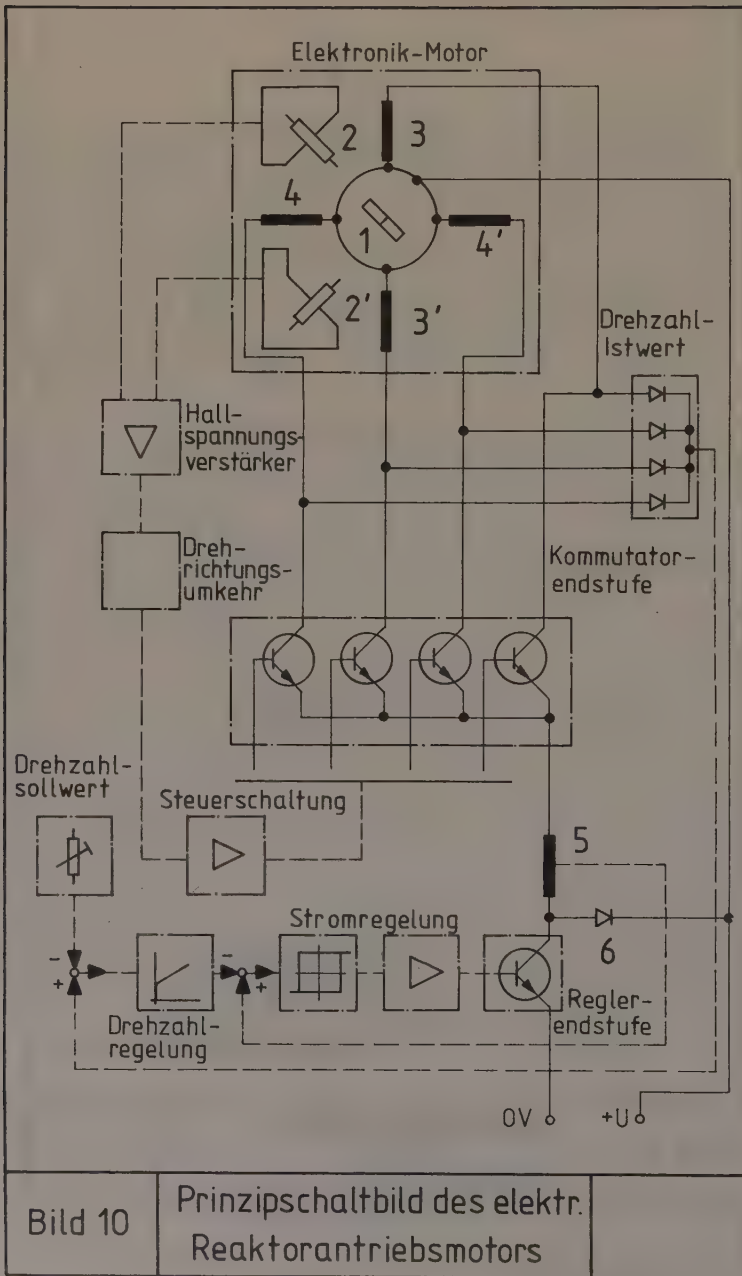
Die radialen Lagerkräfte werden von zwei Graphitgleitlagern im oberen und unteren Drittel des Läufers aufgenommen. Diese Lager werden ebenfalls hydrodynamisch durch das Reaktionsgas geschmiert (Bild 6).

3.1.3.3.2 Antrieb des Läufers

Für die Erzeugung der hohen Drehzahlen wurde in Zusammenarbeit mit SIEMENS ein bislang nicht handelsüblicher Antriebsmotor gefunden (Bild 10). Es handelt sich dabei um einen elektronisch kommutierten Gleichstrommotor mit zwei-

1) Der Magnet besteht aus einer Al-Ni-Co-Legierung.





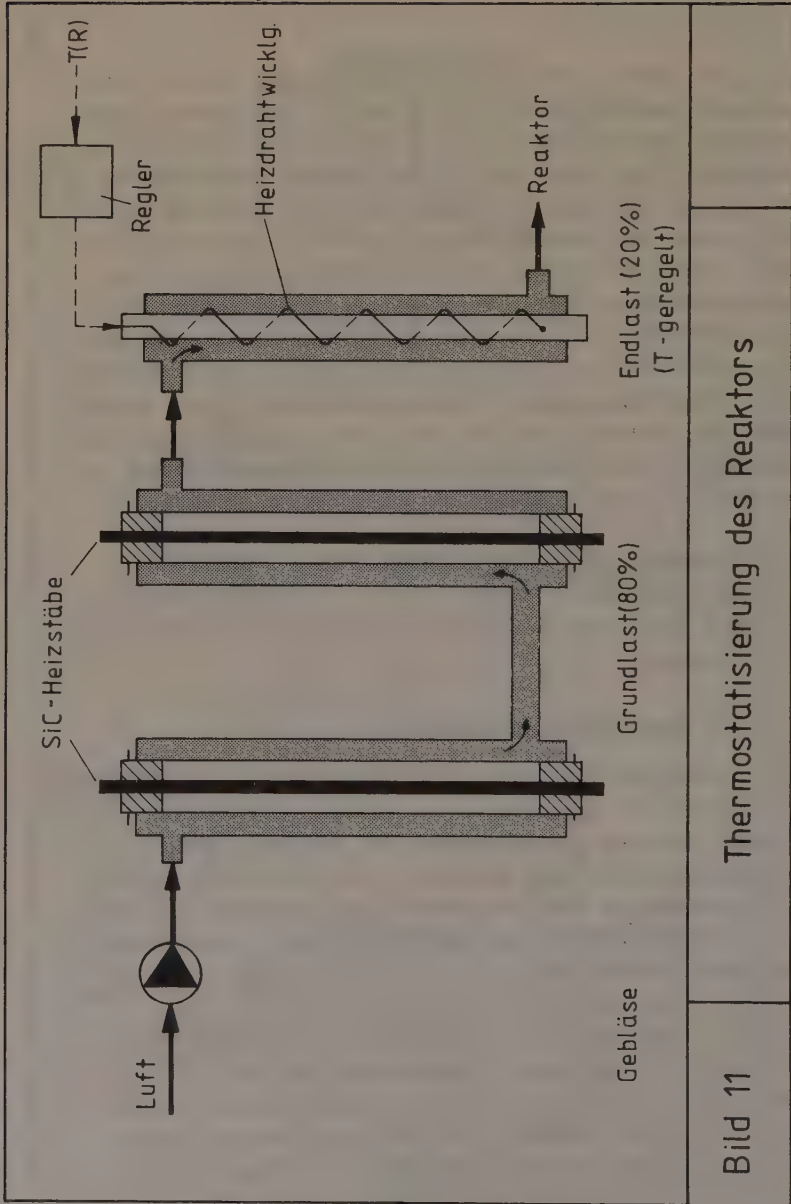
polig magnetisiertem Permanentmagnetrotor (1) und vierpoliger Ständerwicklung (3,3', 4,4'). Die Rotation kommt dadurch zustande, daß jeder Wicklungsstrang während einer Umdrehung des Rotors für 90° über einen elektronischen Kommutator stromführend gemacht wird. Die Winkelstellung des Rotors zu den Wicklungssträngen wird durch zwei um 90° versetzte Hallgeneratoren erfaßt (2,2'). Ihre Ausgangsspannungen werden verstärkt und steuern über eine Steuerschaltung die Leistungstransistoren der Kommutatorendstufe an (5,6). Auf diese Weise ist es möglich, hohe Drehzahlen ohne teure Frequenzumrichterstufen zu erzeugen. Die Drehzahl kann mit Hilfe eines Einstellpotentiometers den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden und wird durch eine Regeleinrichtung konstant gehalten.

Vom Standpunkt der Sicherheitstechnik aus betrachtet, ist es von Vorteil, daß bei dieser Art von Antriebstechnik sich keine beweglichen Teile außerhalb des Reaktors befinden.

3.1.3.4 Reaktorthermostatisierung

Die Aufheizung des Reaktors auf Reaktionstemperatur bzw. die Abfuhr der Reaktionswärme erfolgt mit Luft als Wärmeträger, welche im Doppelmantel des Reaktors (Bild 6) zirkuliert. Dazu wird die Luft zweistufig (Bild 11) auf eine Temperatur $T(K)$ aufgeheizt, die notwendig ist, um in der Schüttschicht die gewünschte Reaktionstemperatur aufrecht zu erhalten.

In der 1. Stufe, die als Grundlast konzipiert ist, wird ein zeitlich konstanter Energiestrom über einen SiC-Heizstab zugeführt (ca. 80% der Gesamtenergie). In der 2. Stufe wird - kontrolliert über eine Temperaturregelung - die noch fehlende Wärmemenge eingebracht. Als



Istwert für die Temperaturregelung dient dabei die Gas-temperatur in der Katalysatorschütt-schicht.

3.2. Inbetriebnahme der Versuchsanlage

3.2.1 Prüfung des Reaktors auf Gradientenfreiheit

Die gradientenfreie Arbeitsweise eines Kreislaufreaktors wird nicht nur von reaktorspezifischen Parametern, sondern auch von dem zu untersuchenden Reaktionssystem geprägt. Die Prüfung auf Gradientenfreiheit ist deshalb nur in Verbindung mit dem chemischen Reaktionssystem möglich.

3.2.1.1 Einfluß des äußeren Stofftransports (Filmdiffusion)

Nach Erreichen des stationären Betriebszustandes bei einer Versuchseinstellung, die vergleichbar mit den Einstellungen des später durchzuführenden Versuchsplans war, wurde die Drehzahl der Kreislaufförderpumpe im Bereich von 7000 Upm bis 9000 Upm variiert (Bild 12) und der CO-Gehalt am Reaktorausgang kontinuierlich gemessen und registriert. Die jeweilige Drehzahl wurde ca. 60 Minuten beibehalten, um dem System Zeit zum Einschwingen in den eventuell neuen Betriebszustand zu geben. Das Experiment zeigte, daß im untersuchten Drehzahlbereich die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang bei Variation der Pumpendrehzahl und somit der Strömungsgeschwindigkeit in der Katalysatorschütt-schicht - gemessen an der Analysengenauigkeit - hinreichend konstant ist. Demzufolge kann der Einfluß der äußeren Diffusion vernachlässigt werden.

3.2.1.2 Einfluß des inneren Stofftransports (Porendiffusion)

Für die Beurteilung der Gradientenfreiheit eines Kreis-

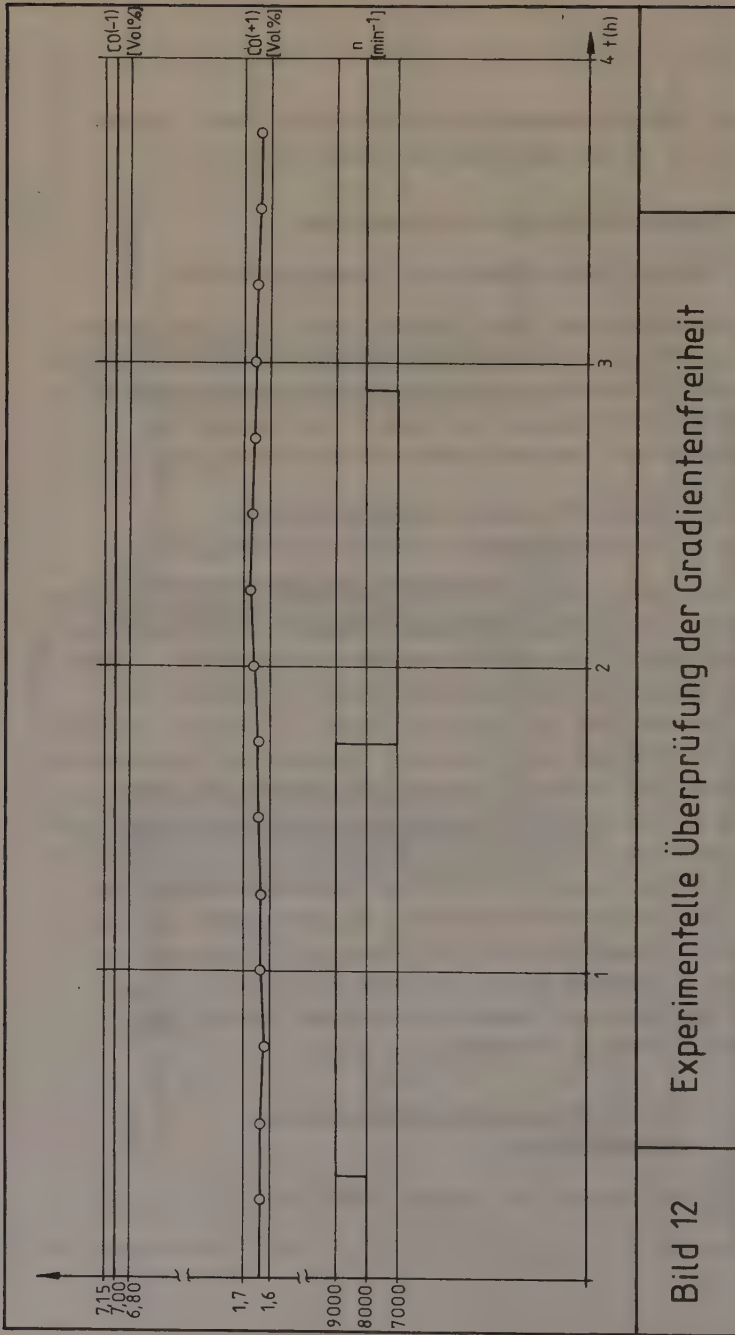


Bild 12 Experimentelle Überprüfung der Gradientenfreiheit

laufreaktors ist der intrapartikuläre Stofftransport bedeutungslos [5], nicht jedoch für die Bewertung der gemessenen kinetischen Daten, wofür der Einfluß der Porendiffusion grundsätzlich untersucht werden sollte (Kap. 6).

3.2.1.3 Einfluß von Temperaturgradienten

3.2.1.3.1 Axialer Temperaturgradient

Zur Ermittlung des axialen Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung wurde die Gastemperatur vor der Schüttung und in der Schüttung gemessen (Kap. 3.1.3.1). Die dabei ermittelten Temperaturdifferenzen lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Temperaturmessung. Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei der untersuchten Testreaktion axiale Temperaturgradienten in der Schüttung nicht vorhanden sind.

3.2.1.3.2 Interpartikulärer Temperaturgradient

Bei Veränderung der Drehzahl im genannten Bereich (3.2.1.2) verändert sich die über die Katalysatorschüttung gemessene Temperaturdifferenz nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß die Temperaturdifferenz Katalysator - Fluid, vernachlässigbar klein ist.

Bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung können die interpartikulären Konzentrations- und Temperaturgradienten nach [7] mit Hilfe der beiden Beziehungen

$$\frac{c_i(S) - c_i(G)}{c_i(G)} = \frac{v_i \cdot r}{k \cdot S \cdot c_i(G)} \quad (1)$$

$$T(S) - T(G) = \frac{(-\Delta H) \cdot r}{h \cdot S} \quad (2)$$

auch abgeschätzt werden.

Mit

$$c_i(G) = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ [kmol} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}; \quad i = \text{CO}$$

$$k = 0,212 \text{ [m} \cdot \text{sec}^{-1}\text{]}$$

$$h = 0,149 \text{ [kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

$$S = 0,82 \text{ [m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}\text{]}$$

$$v_i = -1 \quad [-]$$

$$r = 0,23 \cdot 10^{-6} \text{ [kmol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}\text{]} \quad (\text{Mittelwert aus Me\ssdaten, Kap.6})$$

$$(-\Delta H) = -284 \cdot 10^3 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{]}$$

ergeben sich f\ur

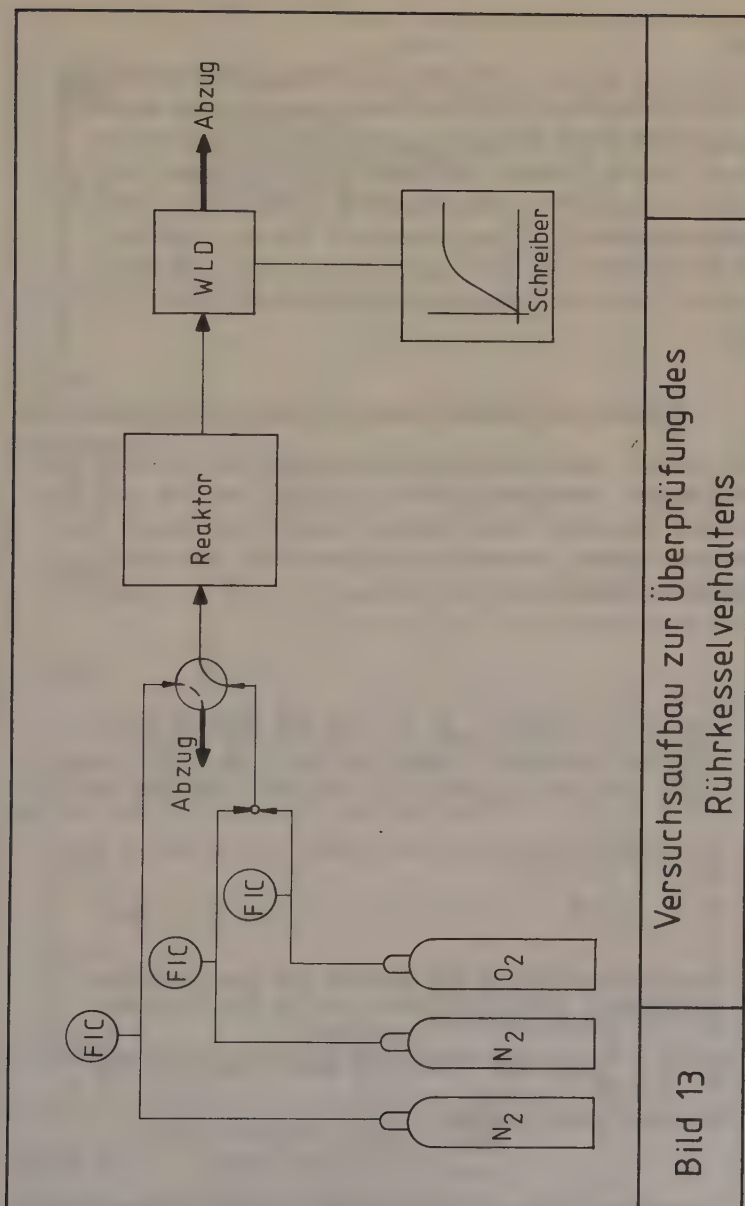
$$T(S) - T(G) = 0,5 \text{ [K]}$$

$$\frac{c_i(S) - c_i(G)}{c_i(-1)} = 0,001 = 0,1\%$$

Die Ergebnisse decken sich also mit den Aussagen der experimentellen \u00berpr\u00fcfung der Gradientenfreiheit.

3.2.2 Pr\u00fcfung des Reaktors auf R\u00fchrkesselverhalten

Zur Pr\u00fcfung des Reaktors auf R\u00fchrkesselverhalten - eine wesentliche Voraussetzung f\u00fcr die Anwendung der einfachen Reaktorgleichung (Kap. 4) - wurde das Verweilzeitverhalten mit Hilfe einer Verdr\u00e4ngungsmarkierung untersucht (Bild 13). Der dazu erforderliche Konzentrationsprung wurde durch Umschalten des Reaktoreingangsstroms von Stickstoff auf ein Gemisch aus 90% N₂



Versuchsaufbau zur Überprüfung des
Rührkesselverhaltens

Bild 13

und 10 %O₂ erzeugt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelte kontinuierlich die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang (Bild 14). Die unter Reaktionsbedingungen (T = 220°, P = 1 bar) durchgeführten Messungen - dargestellt in Bild 15 und Tabelle 2 - zeigen, daß der Kreislaufreaktor ab einer Drehzahl von ca. 4000 min⁻¹ im untersuchten Durchflußbereich von 77 bis 98 ml·min⁻¹ sich wie ein ideal durchmischerter Rührkesselreaktor verhält^{1) 2)}.

3.2.3 Prüfung des Reaktors auf katalytische Wandreaktionen

Der Reaktor wurde unter Reaktionsbedingungen, jedoch ohne Katalysator betrieben und der CO-Gehalt vor und nach dem Reaktor gemessen. Dabei konnten keine Unterschiede festgestellt werden, woraus zu schließen ist, daß unter den gegebenen Bedingungen die Testreaktion von der Wand nicht katalysiert wird.

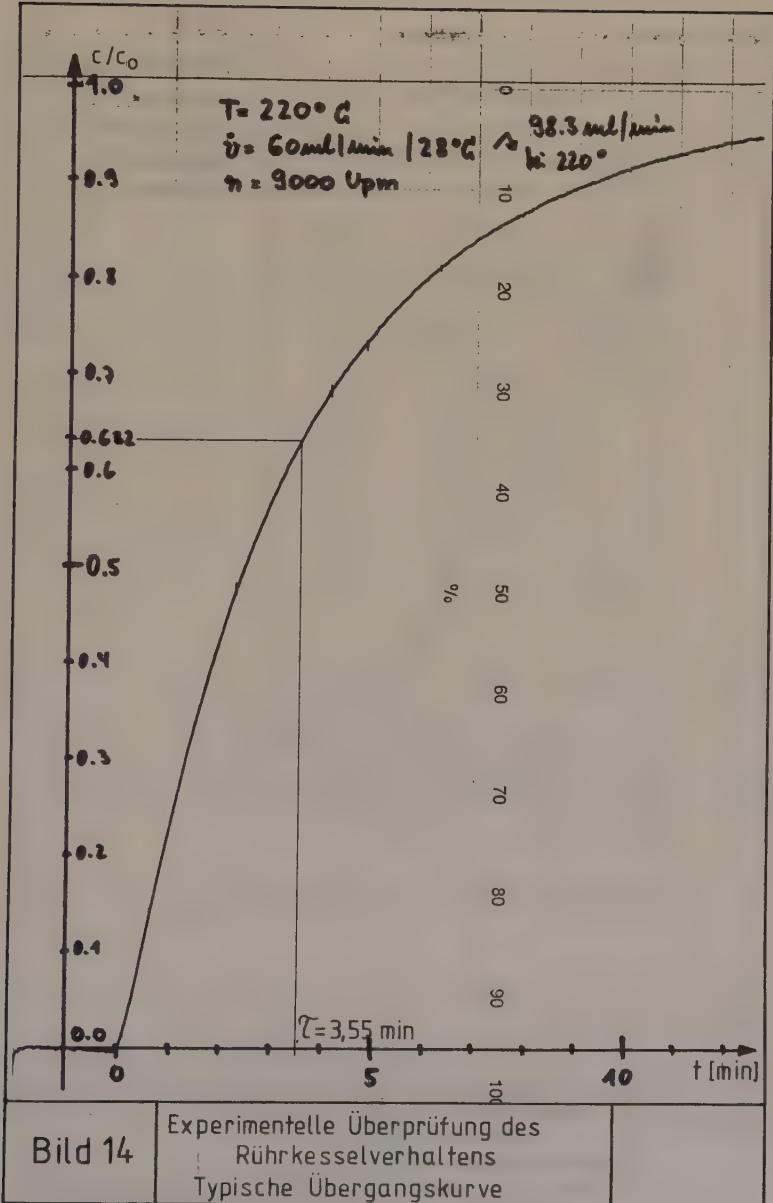
- 1) Die exakte Drehzahl, ab welcher der Reaktor nicht mehr ideal durchmischt ist, wurde nicht ermittelt, weil bei Drehzahlen < 4000 Upm das Kippsegmentaxiallager nicht mehr stabil arbeitet und somit der Reaktor nicht unterhalb dieser Drehzahl betrieben werden sollte.
- 2) Die Übergangsfunktion eines ideal durchmischten Rührkessels wird mit

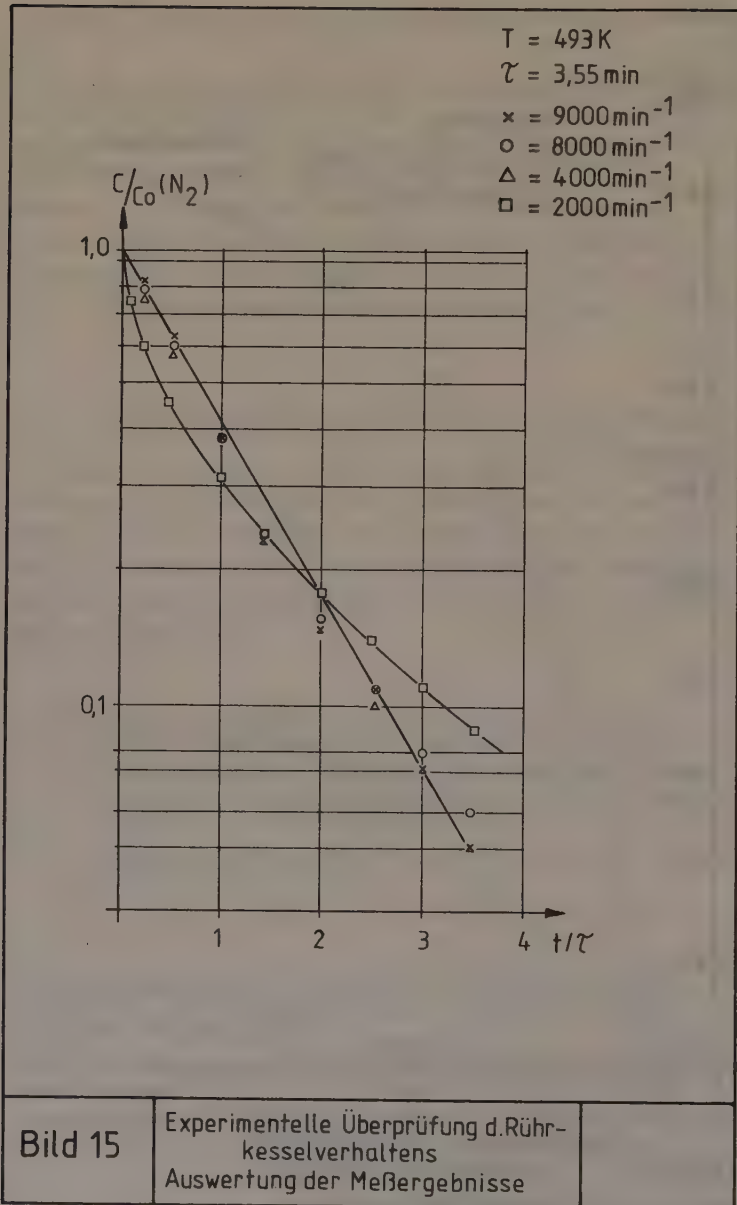
$$\frac{c_i}{c_{i,0}} = e^{-t/\tau} \quad (3)$$

beschrieben. Trifft die Annahme der idealen Durchmischung im Kreislaufreaktor zu, so muß die graphische Darstellung von

$\ln \frac{c_i}{c_{i,0}}$ gegen t/τ (Bild 15) eine Gerade mit der

Steigung $-1/\tau$ ergeben.





t/τ	c/c_o (bezogen auf Stickstoff)			
	$n=9000 \text{ min}^{-1}$	$n=8000 \text{ min}^{-1}$	$n=4000 \text{ min}^{-1}$	$n=2000 \text{ min}^{-1}$
0.25	0.8	0.79	0.78	0.60
0.5	0.62	0.61	0.59	0.46
1.0	0.37	0.37	0.37	0.32
1.5	0.23	0.24	0.23	0.24
2.0	0.15	0.16	0.15	0.18
2.5	0.11	0.11	0.10	0.14
3.0	0.07	0.08	0.07	0.11
3.5	0.05	0.06	0.05	0.09
$\dot{v}(-1) = 98.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ (493 K, 1 bar)}$ $\tau = 3.55 \text{ min} \text{ (experimentell bestimmt (Bild 13))}$				
Tabelle 2		Prüfung des Reaktors auf Rührkesselverhalten		

3.2.4 Ermittlung des Kreislaufverhältnisses

Zur Ermittlung des Kreislaufverhältnisses wird der Volumenstrom durch die Katalysatorschüttung oder in der Kreisgasrückführung benötigt. Bei Kreislaufreaktoren mit Innenkreislauf ist die Messung dieser Größen äußerst problematisch, weil durch die angestrebte Kompaktbauweise und die Reaktionsbedingungen der Einsatz üblicher Durchfluß- bzw. Strömungsmeßgeräte (z.B. Meßblende, Schwebekörperdurchflußmesser, Staurohr u.a.) in der Regel nicht möglich ist. Zur Lösung dieses Problems wurden drei verschiedene Methoden, mit denen der Volumenstrom durch die Schüttung ermittelt werden kann, auf ihre Tauglichkeit untersucht.

3.2.4.1 Berechnung des Volumenstroms aus dem Druckverlust der Schüttung mit Hilfe der Beziehung nach ERGUN [8, 3]

Zwischen dem Druckverlust einer durchströmten Zufallschüttung und der Strömungsgeschwindigkeit $v(L)$ im leeren Rohr existiert die Korrelationsbeziehung

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{9,81 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{bar} \cdot \text{m}^2}{\text{kg}} \right]}{g} \left[150 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu}{d(P)} \cdot v(L) + 1,75 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho}{d(P)^2} \cdot v(L)^2 \right] \quad (4)$$

die nach der Leerrohrgeschwindigkeit $v(L)$ aufgelöst werden kann. Mit

$$A = \frac{9,81 \cdot 10^{-5} \cdot 1,75 (1-\epsilon) \cdot \rho}{g \cdot \epsilon^3 \cdot d(P)}$$

und

$$B = \frac{9,81 \cdot 10^{-5} \cdot 150 (1-\epsilon)^2 \cdot u}{g \cdot \epsilon^3 \cdot d(P)^2} \quad \text{folgt:}$$

$$v(L) = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A \cdot (\Delta p/H)}}{2A} \quad (5)$$

Aus dem gemessenen Druckverlust kann mit Gl. (5) die Leerrohrströmungsgeschwindigkeit und damit der Volumenstrom $(1+\varphi) \cdot \dot{v}$ (-l) durch die Schüttung berechnet werden.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 3 und in Bild 16 dargestellt.

Für die Ermittlung der benötigten Stoffdaten wurden folgende Beziehungen verwendet [9]:

Dichte des Gasgemisches:

$$\rho = 1 / \sum_{i=1}^n \frac{y_i \cdot R \cdot T}{P \cdot M_i} \quad (6)$$

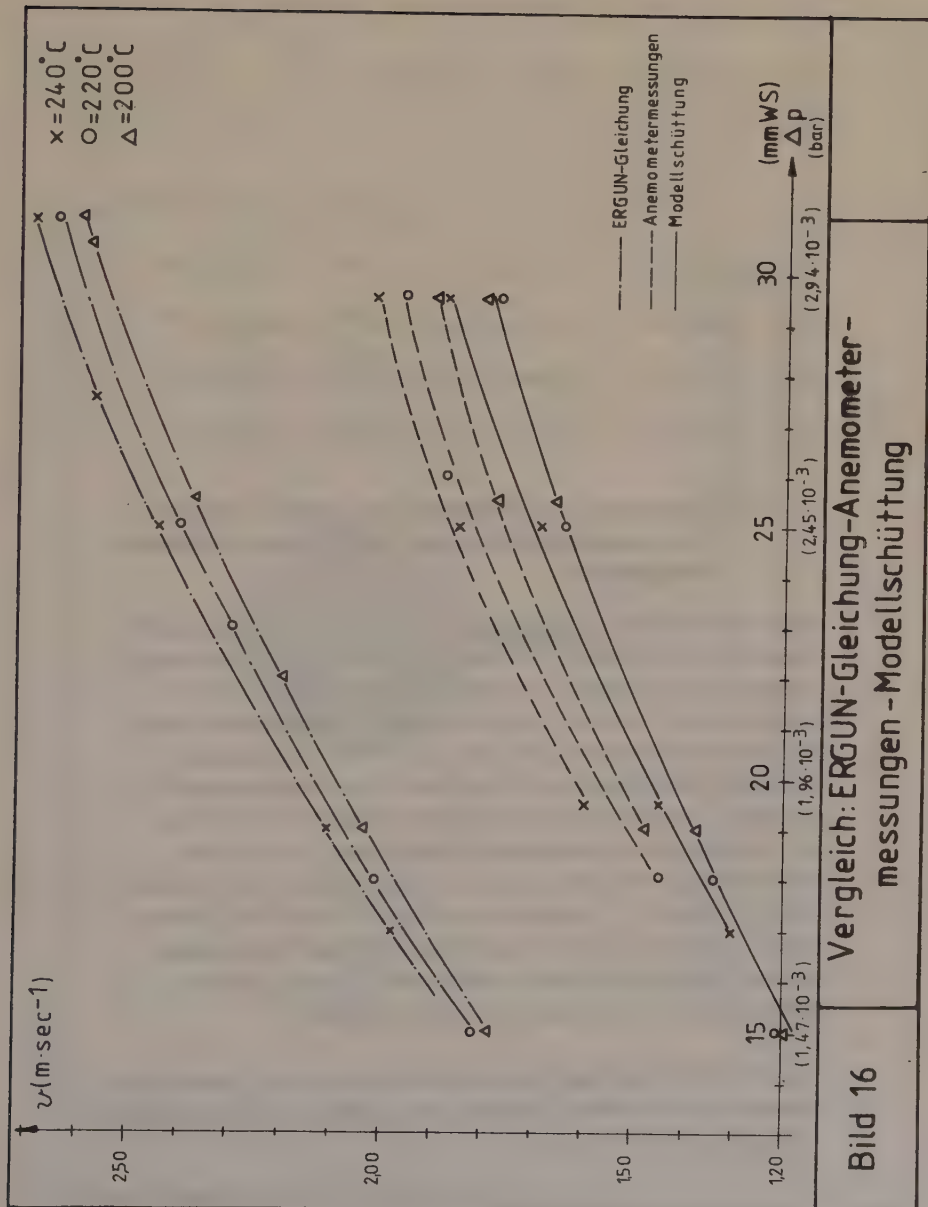
Viskosität des Gasgemisches:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i \cdot y_i \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^n y_i \sqrt{M_i}} \quad (7)$$

Umrechnung der Viskosität von $T_0 = 273 \text{ K}$ auf T :

$$\mu_T = \mu_{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_T} \quad (8)$$

T [°C]	Δp [mm WS]	Drehzahl [min ⁻¹]	v(L) [m/sec]	$(1+\varphi) \cdot \bar{v}(-1)$ [m ³ /sec]
200	19	7000	2.06	$6.47 \cdot 10^{-4}$
220	18	7000	2.05	$6.44 \cdot 10^{-4}$
240	18	7000	2.08	$6.53 \cdot 10^{-4}$
200	25.5	8200	2.39	$7.51 \cdot 10^{-4}$
220	25	8200	2.42	$7.60 \cdot 10^{-4}$
240	25	8200	2.46	$7.73 \cdot 10^{-4}$
200	29.5	9000	2.58	$8.11 \cdot 10^{-4}$
220	28.5	9000	2.59	$8.14 \cdot 10^{-4}$
240	27.5	9000	2.58	$8.11 \cdot 10^{-4}$
Tabelle 3		Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung mit Hilfe der Ergun-Gleichung		



$$\text{mit } n_T = n_O^+ - a (T-T_O) + b (T-T_O)^2 \quad (9)$$

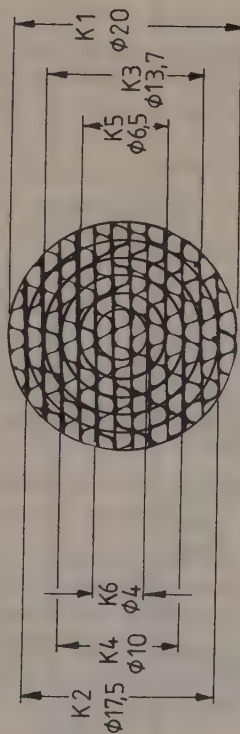
und

	b	n_O^+	a	$\mu(T_O) [\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$
CO	$0.50 \cdot 10^{-7}$	0.761	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$16.55 \cdot 10^{-6}$
O ₂	$0.64 \cdot 10^{-7}$	0.760	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$19.19 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$0.56 \cdot 10^{-7}$	0.942	$21.0 \cdot 10^{-4}$	$13.66 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$0.40 \cdot 10^{-7}$	0.753	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$16.63 \cdot 10^{-6}$

3.2.4.2 Berechnung des Volumenstroms über die Messung des Strömungsprofils mit Hilfe eines Hitzdraht-anemometers

Bei dieser Methode wurde mit Hilfe eines Hitzdrahtanemometers (DISA Typ M 55 [10]) das radiale Strömungsgeschwindigkeitsprofil vor Eintritt des Gases in die Katalysatorschüttung gemessen, durch Integration über den gesamten Querschnitt eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit ermittelt und damit der Volumenstrom berechnet. Dazu wurden im Katalysatorbehälter vor der Schüttung zur Strömungsberuhigung zwei 10 mm dicke Asbestwabenplättchen (Bild 17) im Abstand von 5 mm eingebaut (Bild 7). Zwischen den beiden Plättchen konnte eine Hitzdrahtsonde in radialer Richtung frei bewegt werden. Mit Hilfe eines Positioners war es möglich, die Sonde auf 0,1 mm genau zu positionieren.

Durch den Einbau der Wabenplättchen wird der turbulente Gesamtstrom in eine Vielzahl von laminaren Einzelströmen aufgeteilt (Bild 18).



Meßbrichtung
(quer zur Strömung)

Asbestwabenplättchen vor d. Katalysatorschicht

Bild 17

Angabe der Meßbrichtung, Aufteilung in konzent. Flächen

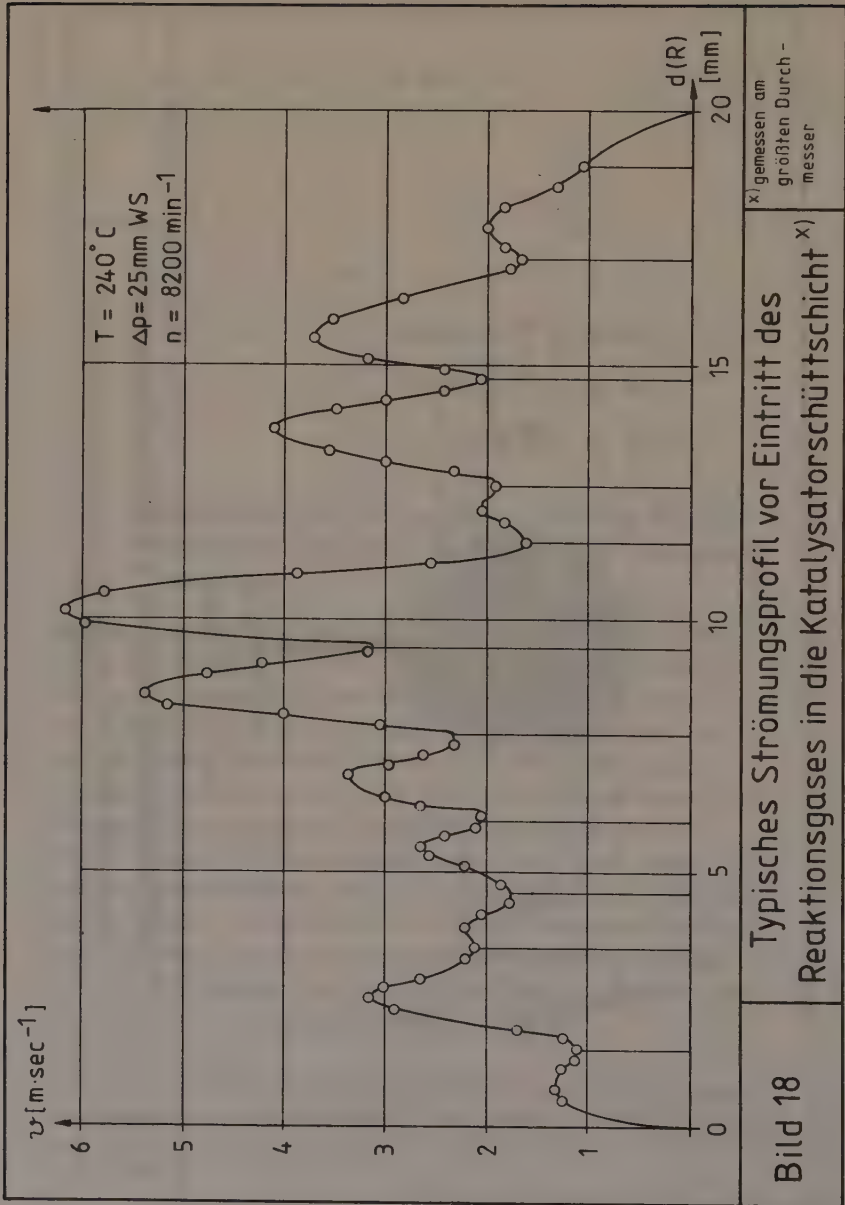


Bild 18

Zur Berechnung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr aus den gemessenen Profilen wurde das folgende Modell herangezogen:

- o Innerhalb der einzelnen Strömungskanäle herrscht laminare Strömung mit radialsymmetrischem, parabolischem Profil.
- o Der gesamte Rohrquerschnitt ist in sechs konzentrische Flächen unterteilt (Bild 17). Innerhalb der Flächen besitzen alle Einzelströmungskanäle gleiches Profil und damit gleiche mittlere Strömungsgeschwindigkeit.

Auf diese Weise unterteilt sich der gesamte Strömungsquerschnitt in 110 Einzelkanäle, die wiederum in 6 Klassen unterteilt sind:

Klasse	1	2	3	4	5	6
Anzahl	5	7	16	24	33	25

Klasse 1 repräsentiert das Zentrum und Klasse 6 den Rand.

Die Berechnung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit erfolgte durch gewichtete Summation der mittleren Geschwindigkeiten der einzelnen Strömungskanäle, welche durch Integration der gemessenen Profile ermittelt wurden¹⁾.

1) Das gemessene Profil wurde von Minimum zu Minimum - entsprechend einem Strömungskanal - mit Hilfe des ROMBERG-Integrationsverfahrens [11] numerisch auf einer Rechenanlage SIEMENS 330 am Institut für Technische Chemie I integriert.

3.2.4.2.1 Kalibrierung des Hitzdrahtanemometers

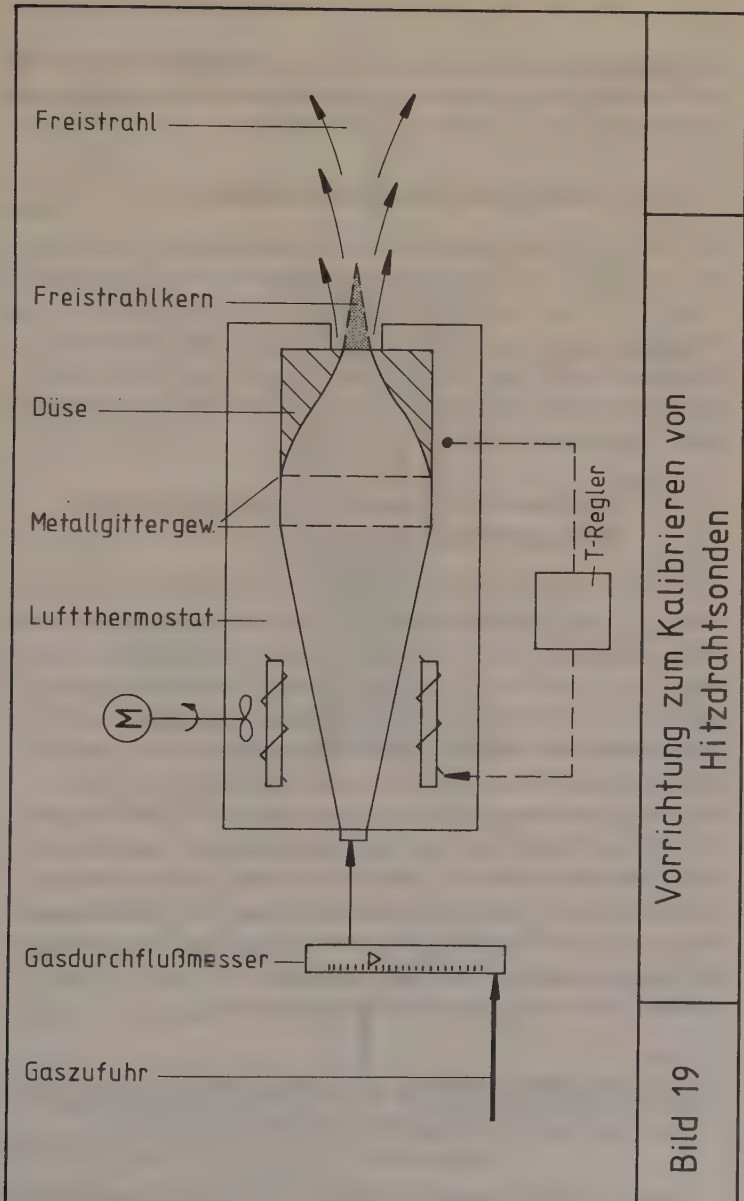
Die Anemometer-Meßsonden wurden mit Hilfe einer im Rahmen der Diplomarbeit RIEDERLE [12] entwickelten und anschließend weiter ausgebauten Vorrichtung ¹⁾ kalibriert (Bild 19). Das Kalibrierprinzip basiert auf der Erzeugung eines definierten Freistrahls, dessen Strömungsgeschwindigkeit an bestimmten Stellen aus bekannten Daten berechenbar ist.

Zur Kalibrierung der Sonden wird über ein Durchflußmeßgerät (z.B. Rotameter) am Eingang der Vorrichtung ein konstanter Volumenstrom eingestellt. Im beheizbaren Diffusor mit eingebautem Gitter bildet sich eine ungestörte laminare Strömung aus, die als solche über eine exakt berechnete und gefertigte Düse mit bekanntem Querschnitt austritt und den Freistrah bildet. Im Kern des Freistrahls sind die Verhältnisse bekannt:

- o Temperatur an allen Orten des Kerns gleich (mit Miniaturthermoelement meßbar).
- o Gasgeschwindigkeit an allen Orten des Kerns gleich, berechenbar aus dem Düsenquerschnitt und dem eingestellten Volumenstrom was zum Kalibrieren der Hitzdrahtsonden ausgenutzt werden kann.

Die Positionierung der Sonden war im vorliegenden Fall bei einem Düsenaustrittsdurchmesser von 15 mm infolge der großen räumlichen Ausdehnung des Kerns gegenüber der Sondengröße sehr einfach. Durch die Thermostatisierung

1) Die Kalibriervorrichtung mußte selbst entwickelt werden, weil für die Kalibrierung bei Temperaturen $> 60^{\circ}\text{C}$ keine handelsüblichen Apparaturen zur Verfügung stehen.



der Kalibriervorrichtung in einem Luftumwälzthermostaten war es möglich, die Hitzdrahtsonden bei den Einsatztemperaturen von 200 - 240°C zu kalibrieren.

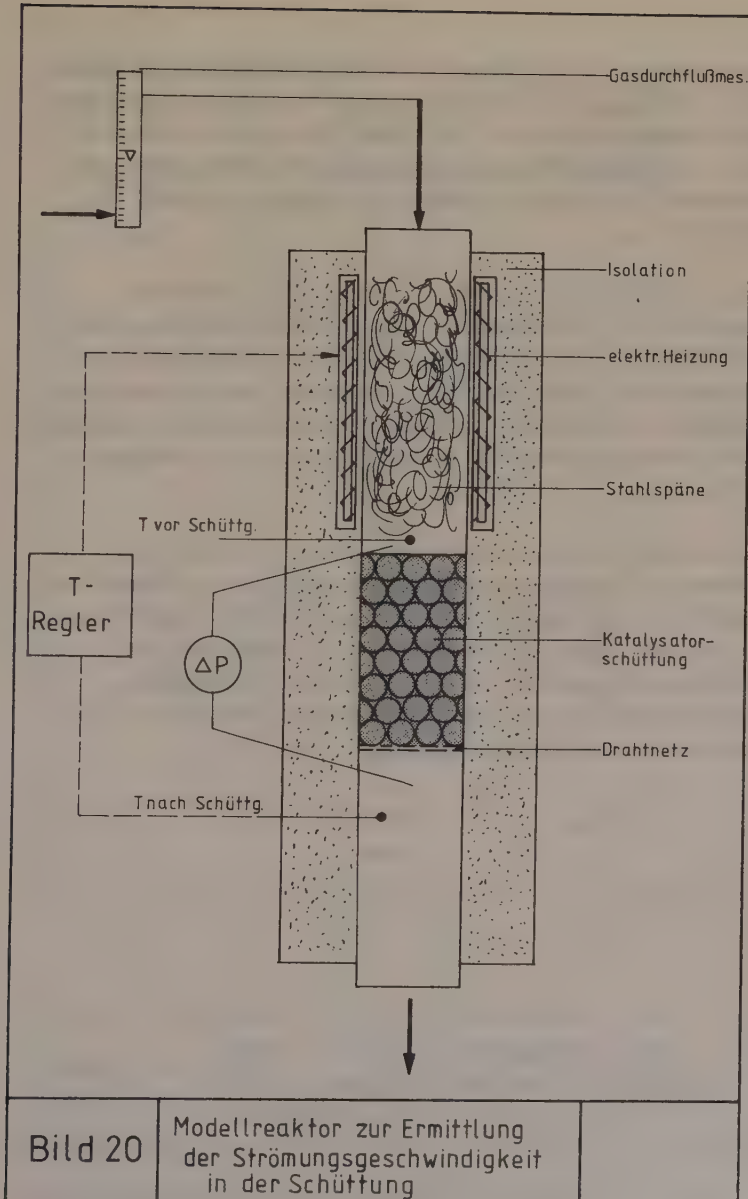
3.2.4.2.2 Messung des Geschwindigkeitsprofils

Der Reaktor wurde unter Reaktionsbedingungen ($T = 200 \dots 240^{\circ}\text{C}$, 1 bar) mit einem Gasstrom von $\dot{v}(-1) = 60 \text{ ml/min}$ (bei 20°C) bei verschiedenen Drehzahlen betrieben. In der Meßebene wurde mit Hilfe einer kalibrierten Hochtemperatursonde (DISA Typ 55 A 75) im Abstand von 0,2 mm das Strömungsgeschwindigkeitsprofil registriert und anschließend ausgewertet (Bilder 16 + 18).

3.2.4.3 Messungen des Volumenstroms mit Hilfe einer Modellschüttung (BERTY [3])

Zur Ermittlung des Volumenstroms durch die Katalysatorschicht des Kreislaufreaktors wurde eine Modellschüttung aufgebaut, die mit dem Original im Reaktor identisch war (Bild 20). Sie war in einem Rohr untergebracht, welches in der Eintrittszone regelbar beheizbar und zur Vermeidung von radialen Temperaturprofilen mit Metallspänen gefüllt war. Vor und nach der Schüttung, die außerhalb der Heizzone durch ein Drahtnetz fixiert war, konnte die Temperatur und der Absolutdruck gemessen werden. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten (radiale Temperaturprofile!) wurde der Modellreaktor mit Asbestschaum ca. 6 cm dick isoliert. Die Ermittlung des Volumenstroms im Originalreaktor erfolgte nun dadurch, daß der Modellreaktor unter den gleichen Betriebsbedingungen¹⁾ betrie-

1) Der stationäre Zustand des Modellreaktors wurde dann als gegeben betrachtet, wenn die Temperaturen vor und nach der Modellschüttung gleich waren.



ben wurde wie das Original. An der Modellschüttung wurde durch Verändern des Gasdurchsatzes der gleiche Druckverlust eingestellt wie in der Schüttung des Originalreaktors. Am Durchflußmeßgerät des Modells konnte dann der Volumenstrom durch die Schüttung abgelesen werden (Tabelle 4).

Beim Vergleich der Ergebnisse dieser drei Methoden (Bild 16) ist zu erkennen, daß die beiden letzten sehr gut übereinstimmende Werte liefern, die Berechnung des Volumenstroms über die ERGUN-Gleichung dagegen deutlich abweicht. Die Ursache dafür ist möglicherweise in der noch nicht vernachlässigbaren Randgängigkeit der Schüttung [$d(R)/d(P) = 4$] zu suchen.

Die übrigen beiden Methoden können aufgrund der Meßergebnisse als gleichwertig betrachtet werden. Zieht man jedoch auch den apparativen und zeitlichen Aufwand mit ins Kalkül, kann die Entscheidung nur zugunsten der Modellreaktormethode fallen, wie aus der Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile beider Methoden leicht ersichtlich ist (Tabelle 5).

Temperatur (°C) (Schütttschicht)	Δp (mm WS) (Schütttschicht)	Strömungs- geschwindig- keit (m/s) (Leerrohr)
240	17.0	1.30
	19.0	1.42
	21.0	1.53
	25.0	1.55
	27.5	1.77
	30.0	1.89
220	15.0	1.21
	18.0	1.34
	23.0	1.56
	25.0	1.63
	28.5	1.76
	30.0	1.83
200	15.0	1.20
	19.0	1.38
	22.0	1.52
	25.5	1.65
	29.5	1.81
	30.0	1.82
Tabelle 4	Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung mit Hilfe einer Modellschüttung	

	Modellreaktor	Anemometer
Apparativer Aufwand	einfacher Rohrreaktor (Bild 20) Temperaturmessung und -regelung Durchflußmeßgerät Differenzdruckmanometer	teuere Anemometerhaupt- einheit teuere und empfindliche Hitzdrahtsonden Kalibriervorrichtung für Sonden Rechner für die Auswer- tung
Zeitlicher Aufwand für die Meßwerterfassung	Abwarten des stat. Zustandes, ca. 5 min	Aufnahme des Strömungs- profils dauert ca. 30-40 min
Zeitlicher Aufwand für die Ermittlung des ge- wünschten Meßwerts	Der Meßwert (Volumenstrom) steht direkt an.	Aufwendige Auswertung des Strömungsprofils, sinnvoll nur mit Hilfe eines Elek- tronenrechners  ca. 2 Stunden Aufwand
Störung des Kreislauf- reaktorbetriebs	Keine Störung, weil Meß- methode unabhängig vom Kreislaufreaktor ist	Einführen der Hitzdraht- sonde verursacht Betriebs- störungen
Tabelle 5	Vergleich der Meßmethoden 3.2.4.2 und 3.2.4.3	

4. Theoretische Grundlagen für die Auswertung der Versuchsdaten

4.1 Modellierung des Kreislaufreaktors

Ausgehend von der Forderung nach differentielltem Verhalten der Reaktionszone liegt die Modellierung des Kreislaufreaktors als Differentialreaktor mit Rückführung nahe. Ist das Kreislaufverhältnis φ hinreichend groß, kann der Kreislaufreaktor auch als ideal durchmischer Rührkesselreaktor modelliert werden.

Beide Modellvorstellungen führen zu einfachen Beziehungen für die Auswertung der Meßdaten.

4.1.1 Modellierung als Differentialreaktor mit Rückführung

Aus der Massenbilanz für den Stoff i im Mischungspunkt M (Bild 1)

$$\dot{V} \cdot c_i(-1) + \dot{V} \cdot \varphi \cdot c_i(+1) = \dot{V}(1+\varphi) \cdot c_i(0) \quad (10)$$

ist die Beziehung (11)

$$c(+1) - c(-1) = (1+\varphi) \cdot (c(+1) - c(0)) \quad (11)$$

herleitbar. Daraus ist ganz klar die bereits angesprochene Konzentrationsdifferenzverstärkende Wirkung der Rückführung zu sehen.

Die differentielle Eigenschaft der Reaktionszone wird durch (12) beschrieben.

$$r'(\underline{c}(+1), T(+1)) = \frac{1}{V_1} \frac{dc_i(+1)}{dt} \quad (12)$$

In der Praxis wird man sich mit einem "differentiellen" Verhalten zufrieden geben können, welches sich z.B. nur im Rahmen der Meßgenauigkeit der Analysengeräte vom idealen Verhalten unterscheidet. Der Differentialquotient in (12) geht dann über in einen Differenzenquotient:

$$r'(\underline{c}(+1), T(+1)) = \frac{1}{V_1} \frac{c_i(+1) - c_i(0)}{\tau'} \quad (13)$$

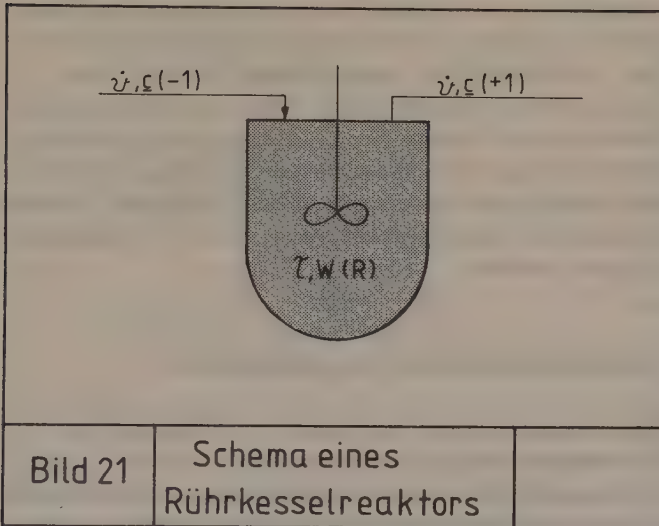
Durch Kombination der Gl. (11) und (13) ergibt sich die Berechnungsgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r'(\underline{c}(+1), T(+1)) = \frac{c_i(+1) - c_i(-1)}{(1+\varphi) \cdot V_1 \cdot \tau'} \quad (14)$$

Diese, auf eine pseudohomogene Reaktionszone bezogene Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich nach (15) in die auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit umrechnen:

$$r(\underline{c}(+1), T(+1)) = \frac{[c_i(+1) - c_i(-1)]}{(1+\varphi) \cdot V_1 \cdot \tau'} \cdot \frac{\varepsilon(R)}{\rho(R)} \quad (15)$$

4.1.2 Modellierung als ideal durchmischter
 . Rührkessel



Aus der Massenbilanz für die Komponente i über den Rührkessel

$$\dot{V} \cdot c_i(-1) + \dot{V}_i r(c_i(+1), T(+1)) \cdot W(R) = \dot{V} \cdot c_i(+1) \quad (16)$$

ergibt sich bereits durch Umformen die gewünschte Berechnungsgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r(c_i(+1), T(+1)) = \frac{\dot{V}(c_i(+1) - c_i(-1))}{\dot{V}_i \cdot W(R)} \quad (17)$$

Die Beziehungen (15) und (17) unterscheiden sich dadurch, daß bei (17) das - mit relativ hohem Aufwand zu

bestimmende - Kreislaufverhältnis φ und die Verweilzeit τ' in der Reaktionszone zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht benötigt werden. Aufgrund des enormen Vorteils liegt es nahe, Kreislaufreaktoren nicht nur mit differentieller Reaktionszone, sondern auch ideal durchmischt zu betreiben, wofür ein Mindestkreislaufverhältnis notwendig ist. Die freie Wahl des Kreislaufverhältnisses kann jedoch unter bestimmten Bedingungen eingeschränkt sein, wie EGERER, HOFFMANN, HOFMANN [13] anhand der Parameterbestimmung einer 1,1-Folgereaktion zeigen konnten.

4.2 Kinetische Modelle für die Testreaktion

Im Rahmen dieser Arbeit ist nicht beabsichtigt, den Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation zu klären, vielmehr sollen aus der Literatur eine Reihe von kinetischen Modellen zusammengetragen werden, die aufgrund von theoretischen und experimentellen Arbeiten entwickelt wurden. Mit Hilfe statistischer Methoden soll dann jenes Modell ausgewählt werden, welches die im Kreislaufreaktor ermittelten Meßwerte bezüglich der Kinetik der CO-Oxidation am besten wiedergibt.

Für die Modelldiskriminierung wurden - z.T. in Anlehnung an bisher veröffentlichte Arbeiten [14, 18, 19] - folgende Modelle ausgewählt:

$$1. \quad r = k \cdot p_{\text{CO}}^m \quad (18)$$

$$2. \quad r = k \cdot p_{\text{CO}}^m \cdot p_{\text{CO}_2}^n \quad (19)$$

$$3. \quad r = k \cdot p_{\text{CO}}^m \cdot p_{\text{CO}_2}^n \cdot p_{\text{O}_2}^1 \quad (20)$$

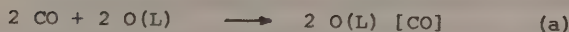
$$4. \quad r = \frac{k \cdot p_{\text{CO}}}{(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}} + K_2 \cdot p_{\text{CO}_2})^2} \quad (21)$$

$$5. \quad r = \frac{k \cdot p_{\text{CO}}}{1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}}} \quad (22)$$

$$6. \quad r = \frac{k \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}} + K_2 \cdot p_{\text{CO}_2} + K_3 \cdot p_{\text{O}_2})^2} \quad (23)$$

$$7. \quad r = k \cdot p_{\text{CO}} \quad (24)$$

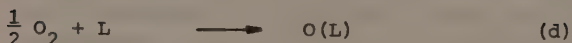
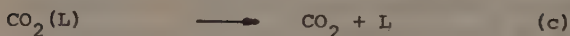
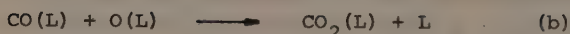
Die Modelle 1, 2, 3, 6 und 7 wurden rein empirisch formuliert. Die Modelle 4 und 5 vom Langmuir-Hinshelwood-Typ basieren auf den beiden Reaktionsmechanismen



mit (a) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [14]

☞ Modell 5

und



mit (b) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [18]

↪ Modell 4

4.3 Statistische Versuchsplanung und -auswertung

Ziel einer jeden Versuchsplanung sollte sein, mit möglichst wenig Aufwand ein Maximum an Information über das zu untersuchende System zu gewinnen, was durch eine statistisch begründete Planung und Auswertung der durchzuführenden Versuche möglich ist. Ferner sollte die Auswertung der Versuche (Parameterpräzisierung) möglichst einfach sein. Bei Modellen ersten Grades - die in Kap. 4.2 vorgestellten Modelle sind durch entsprechende Transformation in lineare Formen umwandelbar - können bereits ausgearbeitete, standardisierte Versuchspläne, im vorliegenden Fall sogenannte faktorielle Versuchspläne Anwendung finden. Die Vorgehensweise beim Erstellen der Versuchspläne und beim Auswerten der geplanten Versuche ist in ausführlicher Form von HOFMANN, HOFFMANN und EMIG in [20, 21] demonstriert und soll hier nur stichpunktartig wiedergegeben werden.

4.3.1 Aufstellung des Versuchsplans

Die in Kap. 4.2 vorgestellten Modelle lassen sich alle nach Umformung als Polynom 1. Grades der Form

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (25)$$

darstellen, wobei β_2 und/oder β_3 gleich Null werden können.

Beschränken wir uns auf einen faktoriellen Versuchsplan vom Typ 2^m , bei dem die Einstellvariablen x_j nur auf zwei Niveaus - dargestellt durch die Werte +1 und -1 der normierten Einstellvariablen $\tilde{x}_{ij}^{(1)}$ - eingestellt werden, wären bei einem vollständigen Faktorplan mit maximal $m = 3$ Faktoren (x_1, x_2 und x_3) 8 Versuche zur Schätzung der $p = 4$ Parameter $\beta_0 \dots \beta_3$ notwendig. Da aus Gl. (25) zu entnehmen ist, daß alle Wechselwirkungen gleich Null sind, würde zur Schätzung der 4 Parameter auch noch ein 2^2 -Faktorplan ausreichen, wenn die Einstellvariable $\tilde{x}_{i3}$ so behandelt wird wie die Wechselwirkung 1. Ordnung $\tilde{x}_{i1} \cdot \tilde{x}_{i2}$ im vollständigen 2^2 -Faktorplan, d.h. wenn für die Einstellung von x_3 gilt:

$$\tilde{x}_{i3} = \tilde{x}_{i1} \cdot \tilde{x}_{i2}$$

Der sich daraus ergebende Teilfaktorplan vom Typ 2^{m-1}

- 1) Normierungsvorschrift für standardisierte Versuchspläne:

$$\tilde{x}_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{x_{\max, j} - x_{\min, j}} \quad \text{mit} \quad \bar{x}_j = \frac{x_{\max, j} + x_{\min, j}}{2}$$

hat folgendes Aussehen:

Versuch Nr. i	Berechnungsmatrix F				Beobachtung y_i
	$\tilde{x}_{i0}$	Planmatrix P			
		$\tilde{x}_{i1}$	$\tilde{x}_{i2}$	$\tilde{x}_{i3}$	
1	+1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	+1	y_4

mit $\tilde{x}_{i1}$ = CO - Konzentration

$\tilde{x}_{i2}$ = CO₂ - Konzentration

$\tilde{x}_{i3}$ = O₂ - Konzentration

$\tilde{x}_{i0}$ = Scheinvariable

Mit Hilfe dieses Versuchsplanes ist es möglich, in den Modellen 1, 3 und 6 alle linearen Wirkungen, bei den Modellen 2, 4 und 5 zusätzlich noch die Wechselwirkungen β_{12} 1. Ordnung zu schätzen.

4.3.2 Bestimmung der Parameter in den Modellen

Die Berechnung der Schätzwerte b_j für die Modellparameter β_j ist bei Anwendung eines 2^{m-1} -Teilfaktorplans sehr leicht mit Hilfe der Auswertevorschrift [21]

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n f_j(x_i) \cdot y_i}{n} ; j = 1, \dots, p \quad (26)$$

möglich, da $f_j(x_i)$ nur die Werte +1 und -1 entsprechend der Berechnungsmatrix F des Versuchsplans annehmen.

Ebenso einfach können die Varianzen und Kovarianzen berechnet werden:

$$\text{var}(b_j) = \frac{\sigma^2}{n} ; j = 1, \dots, p \quad (27)$$

$$\text{cov}(b_j, b_k) = 0 ; j \neq k \quad j, k = 1, \dots, p \quad (28)$$

4.3.3 Prüfen der Parameter auf Signifikanz

Nach dem Berechnen der Parameter muß geprüft werden, ob sie auch signifikant sind, d.h. es wird untersucht, ob sie nicht nur zufällig von Null verschieden sind. Für den Signifikanztest wird ein erwartungstreuer Schätzwert s^2 für die Fehlervarianz σ^2 benötigt, der z.B. aus Wiederholungsmessungen ermittelt werden kann (Gl. 29) am einfachsten durch n_i -maliges Wiederholen eines einzigen Versuchspunktes i. Der Schätzwert s^2 errechnet sich dann zu:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} (y_{i1} - \bar{y}_1)^2}{n_i - 1} \quad (29)$$

Die Überprüfung der Signifikanz der Modellparameter erfolgt mit Hilfe eines F-Tests in dem das Varianzverhältnis

$$v = \frac{n_T \cdot b_i^2}{s^2} = \frac{QS_R(b_i)}{s^2} \quad (30)$$

gebildet und mit dem kritischen Wert $F_{\gamma}(1, f)$ einer F-Verteilung mit des Freiheitsgraden 1 und f und der Konfidenzzahl γ vergleicht. Ist $v > F_{\gamma}(1, f)$, dann ist der getestete Parameter signifikant und der entsprechende Term im Modell zu belassen.

4.3.4 Überprüfen des Modells auf Adäquatheit [21]

Ist die Struktur des Modells durch den Signifikanztest geklärt, muß noch untersucht werden, ob das vorliegende Modell auch adäquat ist, d.h. die Beobachtungswerte hinreichend genau wiedergibt. Zur Überprüfung zieht man wieder einen F-Test heran, wozu folgende Quadratsummen benötigt werden:

$$QS_L = n_i \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (31)$$

$$QS_F = \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^{n_i} (y_{il} - \bar{y}_i)^2 \quad (32)$$

$$\text{mit } \bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{l=1}^{n_i} y_{il} \quad (33)$$

Ist das Varianzverhältnis

$$v = \frac{QS_L / (n-p)}{QS_F / (n_T-n)} \quad (34)$$

kleiner oder gleich dem kritischen Wert $F_{\gamma}(n-p, n_T-n)$ einer F-Verteilung, dann wird das Modell als adäquat erachtet. Ist dies nicht der Fall, müssen zusätzliche Terme aufgenommen, bzw. die Struktur des Modells verändert werden.

In Gleichung (34) ist

$$n = 2^{m-1} \text{ und } n_T = \sum_{i=1}^n n_i .$$

4.4 Modelldiskriminierung

Aus den nach 4.3.4 als adäquat angenommenen Modellen soll mit Hilfe statistischer Methoden jenes Modell ausgewählt werden, welches die Meßergebnisse am besten wiedergibt. Die Modellauswahl soll mit Hilfe der Methode von WILLIAMS und KLOOT [20, 22] durchgeführt werden, bei der mit Hilfe eines modellfremden Diagnoseparameters λ aus zwei Modellen das "bessere" Modell ausgewählt werden kann.

Für die Modellunterscheidung kann mit Hilfe der Regressionsbeziehungen

$$\hat{y}_1 = f_1(x, b_1) \quad (35)$$

$$\hat{y}_2 = f_2(x, b_2)$$

und den Beobachtungswerten y nach [20] die Funktion

$$z = y - \frac{1}{2} (\hat{y}_1 - \hat{y}_2) \quad (36)$$

definiert werden.

Unter der Annahme, daß das Modell 1 das "bessere" ist:

$$Y = \hat{Y}_1 + \varepsilon \quad (37)$$

und wenn gilt

$$f_1(\underline{x}, \underline{b}_1) \approx f_1(\underline{x}, \underline{\beta}_1)$$

geht Gl. (34) in

$$z = \frac{1}{2} (\hat{Y}_1 - \hat{Y}_2) + \varepsilon \quad (38)$$

über. Bei der graphischen Darstellung von z gegen $(\hat{Y}_1 - \hat{Y}_2)$ ist die Steigung $+\frac{1}{2}$ zu erwarten, falls Modell 1 besser als Modell 2 ist. Im umgekehrten Fall sollte die Steigung $-\frac{1}{2}$ sein.

Zur Modelldiskriminierung kann deshalb der modellfremde Diagnoseparameter λ eingeführt werden,

$$z = \lambda (\hat{Y}_1 - \hat{Y}_2) + \varepsilon \quad (39)$$

für den ein Schätzwert mit Hilfe der Gl. (40) ermittelt werden kann:

$$\hat{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^n [\hat{Y}_{i1} - \hat{Y}_{i2}] [Y_i - \frac{1}{2} (\hat{Y}_{i1} + \hat{Y}_{i2})]}{\sum_{i=1}^n [\hat{Y}_{i1} - \hat{Y}_{i2}]^2} \quad (40)$$

λ liegt wegen des experimentellen Fehlers in dem Vertrauensintervall

$$\hat{\lambda} - s_{\lambda} t_{\gamma(n-1)} \leq \lambda \leq \hat{\lambda} + s_{\lambda} t_{\gamma(n-1)} \quad (41)$$

mit

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - \frac{1}{2} (\hat{y}_{i1} + \hat{y}_{i2}) - \hat{\lambda} (\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2})]^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n (\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2})^2} \quad (42)$$

Die Entscheidung, welchem der beiden konkurrierenden Modellen der Vorzug gegeben werden kann, wird anhand der 4 Kriterien getroffen [20]:

1. Schließt das Vertrauensintervall von λ den Wert $+\frac{1}{2}$ ein, nicht jedoch den Wert $-\frac{1}{2}$, dann ist dem Modell 1 den Vorzug zu geben.
2. Schließt das Vertrauensintervall von λ den Wert $-\frac{1}{2}$ ein, nicht jedoch den Wert $+\frac{1}{2}$, dann ist dem Modell 2 den Vorzug zu geben.
3. Schließt das Vertrauensintervall von λ beide Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ ein, kann keine Entscheidung zu Gunsten eines Modells getroffen werden.
4. Liegen beide Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ außerhalb des Vertrauensintervalls von λ , dann sollten beide Modelle verworfen werden.

5. Durchführung der kinetischen Messungen, Versuchsergebnisse

5.1 Vorbereitung des Katalysators

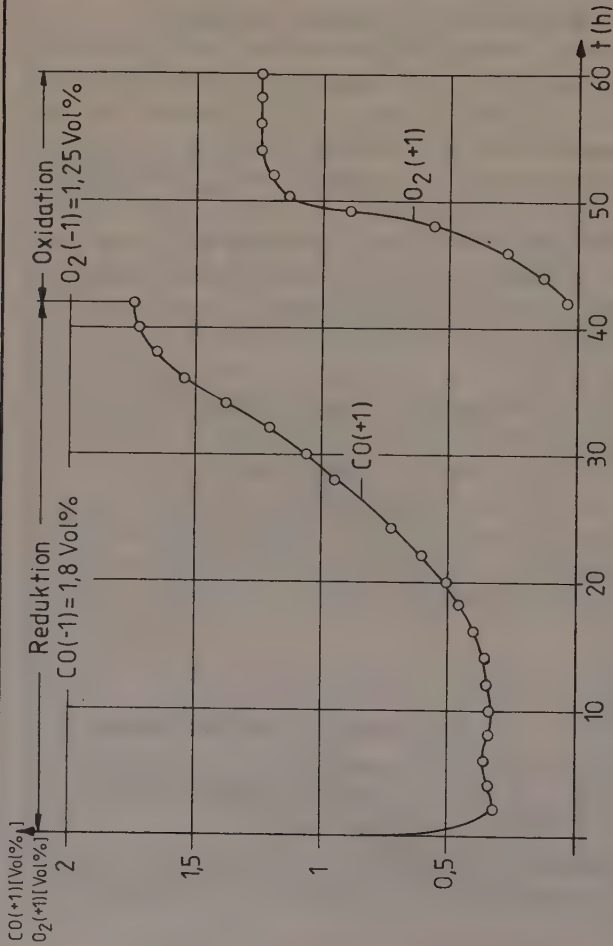
Für die kinetischen Messungen wurde ein Kupferoxidkatalysator Typ G-108B von Girdler Südchemie (Tabelle 6) verwendet. Aus Vorversuchen und anderen Arbeiten war bekannt, daß der an sich hochaktive Katalysator im unbe- nutzten Zustand bzw. beim Lagern unter Luftzutritt zu- mindest für die CO-Oxidation im Arbeitsbereich von 40°C- 250°C zunächst völlig inaktiv ist. Durch eine geeignete Vorbehandlung konnte der Katalysator aktiviert werden. Dazu wurde die gewünschte Menge Katalysator in den Reak- tor eingebracht und dieser unter Stickstoff auf ca. 240°C aufgeheizt. Anschließend wurde der Katalysator mit einem N₂/CO-Gemisch mit 2 Vol.% CO reduziert. Die Reduk- tion wurde solange fortgesetzt, bis kein CO-Verbrauch mehr meßbar war (ca. 42 h bei einem Gasdurchsatz von $\dot{V}(-1) = 95 \text{ ml/min}$). Der reduzierte Katalysator wurde dann mit einem N₂/O₂-Gemisch mit 1 Vol.% O₂ wieder oxidiert, bis kein O₂-Verbrauch mehr meßbar war (ca. 14 h bei 95 ml/min Gasdurchsatz). Der auf diese Weise vorbehan- delte Katalysator war aktiv für die Katalyse der CO- Oxidation. Bild 22 zeigt den Konzentrationsverlauf während der Vorbehandlung.

5.2 Durchführung des Versuchsplans

5.2.1 Einstellwerte, Randbedingungen

Bei der Aufstellung des Versuchsplans wurde der Ver- suchsbereich in Anlehnung an die Verhältnisse bei der

Zusammensetzung		30% CuO auf Silikagel	
Schüttdichte	$\rho_{\text{Schütt}}$	750	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Scheindichte	ρ_p	1480	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
wahre Dichte	ρ	3690	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Porosität der Schüttung	ϵ	0.55	$[\text{m}_{\text{Gas}}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ Schütt}]$
Porosität der Partikel	ϵ_p	0.59	$[\text{m}_{\text{Gas}}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ Kata}]$
BET-Oberfläche		$63.2 \cdot 10^3$	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$
Spezifisches Porenvolumen	He	405	$[\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
	Hg	284	$[\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
Tabelle 6		Daten des Katalysators G 108b	



Ablauf - Konzentrationsverlauf während der Katalysatorvorbehandlung

Bild 22

Entgiftung von Autoabgasen festgelegt und als Minimal- bzw. Maximalwerte für die

CO-Konzentration : 0,5 und 2,0 Vol.%

CO₂-Konzentration : 10,0 und 15,0 Vol.%

O₂-Konzentration : 1,0 und 3,0 Vol.%

im Reaktor gewählt. Unter Berücksichtigung der Katalysatoreigenschaften wurden die geplanten Versuche auf zwei Temperaturniveaus - $T_1 = 240^{\circ}\text{C}$ und $T_3 = 200^{\circ}\text{C}$ - durchgeführt.

Neben den durch den Versuchsplan (Tabelle 7) vorgegebenen Einstellwerten wurden bei den Versuchen bestimmte Randbedingungen eingehalten (Tabellen 8 und 9).

Zur Überwachung der Katalysatoraktivität wurden zusätzlich zu den geplanten Versuchen in festgelegten Abständen - ähnlich einem "roten Faden" - folgende Versuchseinstellungen eingebaut:

1. Nach jedem Durchfahren des Versuchsplans (= 4 Versuche) auf einem Temperaturniveau wurden die Mittelwerte des Versuchsbereichs

CO = 1,25 Vol.%

CO₂ = 12,5 Vol.%

O₂ = 2 Vol.%

im Reaktor eingestellt.

2. Zwischen jedem Temperaturniveauechsel wurden die Mittelwerte des Versuchsbereichs auf dem mittleren

Versuch	$x_1 = \text{CO (Vol. \%)}$	$x_2 = \text{CO}_2 \text{ (Vol. \%)}$	$x_3 = \text{O}_2 \text{ (Vol. \%)}$
1	0.5	10	3
2	2	10	1
3	0.5	15	1
4	2	15	3
Zentralpunkt	1.25	12.5	2
Rest: N_2			
Tabelle 7		Versuchsplan	

Porosität der Schüttung	0.55	$[\text{m}^3_{\text{Gas}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Schütt}}]$
Durchmesser der Schüttung	0.02	[m]
Höhe der Schüttung	0.04	[m]
Katalysatormaterial	30% CuO auf Silikagel	
Katalysatorform	Kugeln	
Katalysatordurchmesser	0.005	[m]
Schüttdichte	750	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Katalysatormasse	0.0084	[kg]
Tabelle 8		Reaktorkenngrößen

Versuch	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- druck [bar]	$\dot{v}(-1)$ [$\times 10^{-5} \cdot \text{m}^3$ $\cdot \text{sec}^{-1}$]	Druck- verlust (Schüttung) [$\times 10^{-2}$ bar]
T1 C1-2	240	0.97	0.18	0.235
T1 C1-3		0.98	0.18	0.235
T1 C1-4		1.00	0.18	0.226
T1 C2-3		0.97	0.27	0.235
T1 C2-4		0.99	0.21	0.235
T1 C2-5		0.96	0.25	0.235
T1 C3-2		0.97	0.18	0.235
T1 C3-3		0.99	0.18	0.245
T1 C3-4		1.00	0.18	0.240
T1 C4-3		0.97	0.21	0.245
T1 C4-4		0.99	0.18	0.231
T1 C4-5		1.00	0.19	0.240
T2 Cm-1	220	0.96	0.18	0.245
T2 Cm-2		0.99	0.18	0.245
T2 Cm-3		0.96	0.18	0.245
T2 Cm-4		0.97	0.18	0.245
T2 Cm-5		0.97	0.18	0.255
T2 Cm-6		0.98	0.18	0.245
T2 Cm-7		0.99	0.17	0.255
T2 Cm-8		0.98	0.17	0.245
T2 Cm-9		0.97	0.18	0.255
T3 C1-2	200	0.97	0.17	0.255
T3 C1-3		1.00	0.16	0.265
T3 C1-4		0.99	0.17	0.265
T3 C2-1		0.96	0.17	0.255
T3 C2-2		0.97	0.17	0.255
T3 C2-3		0.99	0.17	0.255
T3 C3-1		0.97	0.17	0.260
T3 C3-2		1.00	0.16	0.265
T3 C3-3		0.98	0.17	0.265
T3 C4-1		0.96	0.17	0.255
T3 C4-2		0.99	0.17	0.265
T3 C4-3		1.00	0.16	0.275
Tabelle 9		Betriebskenngrößen		

Temperaturniveau $T_2 = 220^\circ\text{C}$ im Reaktor eingestellt.

Diese zusätzlichen Versuche werden auch zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik nach ARRHENIUS sowie zur Feststellung des Katalysatoralterungsverhaltens benutzt (Bild 24b).

Der Versuchsplan wurde auf den Temperaturniveaus T_1 und T_3 je dreimal wiederholt und auf diese Weise ausreichend viele Versuchsergebnisse für den statistischen Teil der Versuchsauswertung gewonnen.

Die einzelnen Versuche werden nach der in Bild 23 dargestellten Versuchsfolge abgearbeitet¹⁾.

5.2.2 Histogramm der Versuche

Aus der Erfahrung ist bekannt, daß der Katalysator G 108b äußerst empfindlich auf seine Vorgeschichte reagiert. Damit jederzeit eventuell mögliche Abweichungen vom erwarteten Verhalten des Katalysators erklärbar

1) Die Bezeichnung der Versuche wurden nach folgendem Code vorgenommen:

z.B. G 108b - T1 C3 - 2

Diagram illustrating the code structure for the experiments:

- Nummer der Wiederholungsversuche (points to '2')
- Versuchsnummer des Versuchsplans (Einstellwerte der Konzentrationen) (points to 'C3')
- Temperaturniveau (points to 'T1')
- Versuchsgruppe (z.B. Katalysatorbezeichnung) (points to 'G 108b')

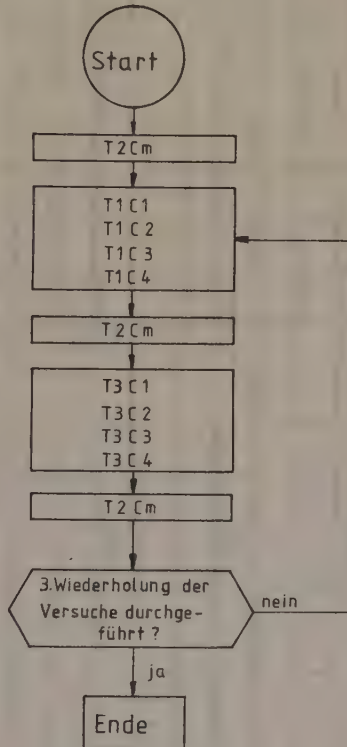


Bild 23

Abarbeitungsschema
der Versuche

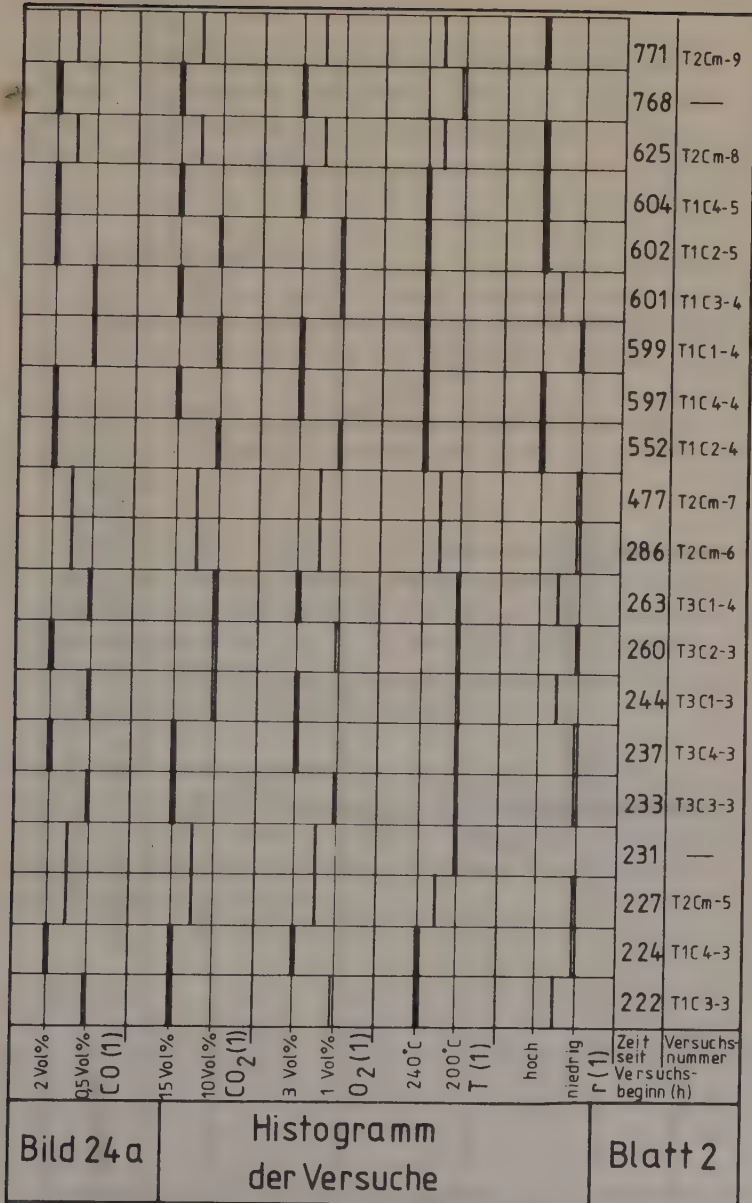


Bild 24a

Histogramm
der Versuche

Blatt 2

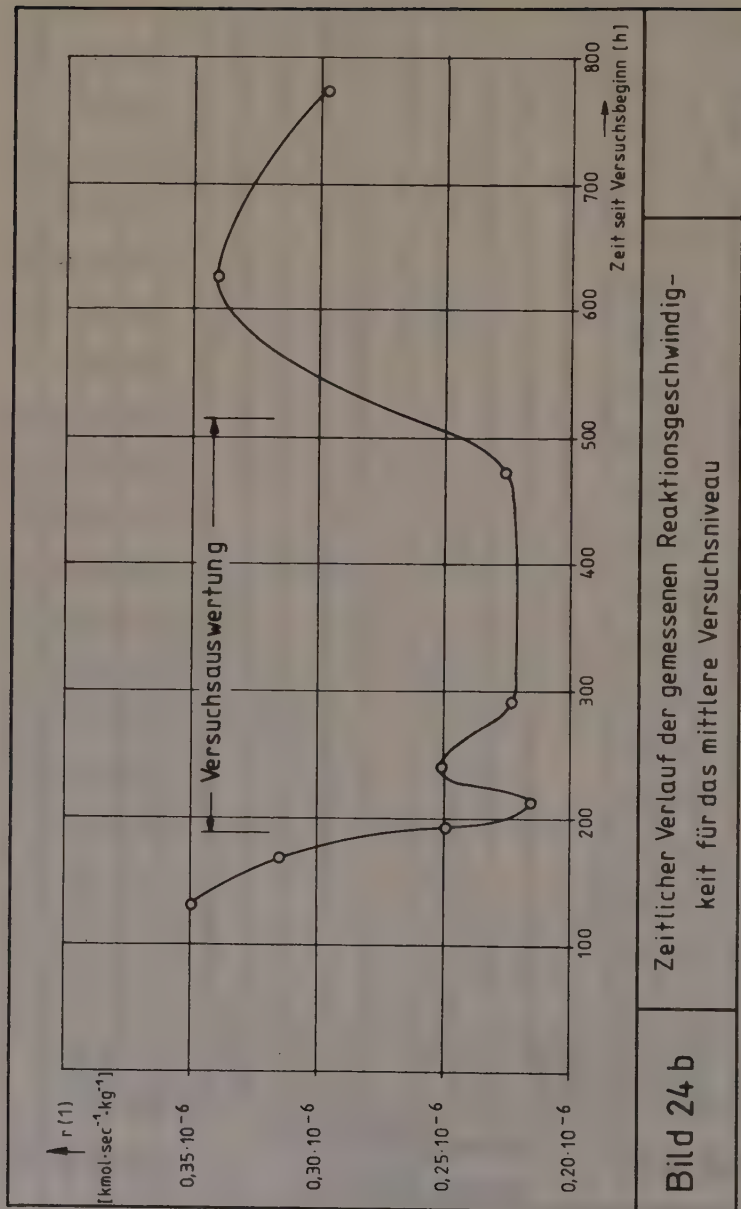


Bild 24 b

Zeitlicher Verlauf der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit für das mittlere Versuchsniveau

sind, bzw. der Versuch der Klärung möglich ist, wurden in einem Histogramm der Versuche (Bild 24a) alle wesentlichen Einstellgrößen und Versuchsergebnisse in zeitlicher Folge dargestellt.

5.2.3 Versuchsergebnisse

Die Einstellung der vom Versuchsplan vorgegebenen Konzentrationen im Reaktor ist auf zwei Wegen möglich.

1. Veränderung der Zulaufkonzentrationen bis die gewünschten Konzentrationsverhältnisse im Reaktor erreicht sind.
2. Zusätzlich zum 1. Weg Veränderung des Gasdurchsatzes durch den Reaktor. Dieser Weg muß eingeschlagen werden, wenn es nicht mehr möglich ist, durch Veränderung der Zulaufkonzentrationen (z.B. wenn die Konzentration einer Komponente im Zulaufstrom bereits Null ist) die gewünschten Verhältnisse einzustellen.

Als primäre Versuchsergebnisse fallen daher nur die Zulaufkonzentrationen der einzelnen Reaktionskomponenten sowie die Zulaufströme an. Diese - in Tabelle 10 zusammengefaßt - Primärdaten dienen als Grundlage für die Versuchsauswertung (Kap. 6).

Versuch	$\dot{v}(-1)$	Zulaufkonzentration [Vol.%]			Ablaufkonzentration [Vol.%]		
		CO	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂	O ₂
T1 C1-1	siehe Tabelle 9	5.7	5.5	5.6	0.5	10	3
T1 C1-2		5.0	5.8	4.7			
T1 C1-3		5.0	5.8	4.9			
T1 C2-1		12.1	0.4	5.3	2	10	1
T1 C2-2		12.6	0.3	6.0			
T1 C2-3		12.5	0	6.0			
T1 C3-1		4.8	12.1	2.6	0.5	15	1
T1 C3-2		4.7	12.1	2.5			
T1 C3-3		4.6	12.0	2.9			
T1 C4-1		14.1	3.6	8.2	2	15	3
T1 C4-2		14.8	2.0	9.1			
T1 C4-3		14.9	2.3	9.0			
T2 Cm-1		8.2	6.2	5.5	1.25	12.5	2
T2 Cm-2		7.7	6.2	5.1			
T2 Cm-3		6.4	8.6	4.1			
T2 Cm-4		5.8	8.9	3.4			
T2 Cm-5		6.5	8.0	3.9			
T2 Cm-6		5.9	8.2	2.7			
T2 Cm-8		8.3	5.8	5.3			
T2 Cm-9		7.1	10.2	4.2			
T3 C1-1		1.7	9.8	3.0	0.5	10	3
T3 C1-2		1.6	9.0	2.8			
T3 C1-3		1.5	9.7	2.8			
T3 C2-1		6.3	6.4	3.1	2	10	1
T3 C2-2		4.7	7.9	1.7			
T3 C2-3		4.4	8.3	1.4			
T3 C3-1		2.1	14.7	1.5	0.5	15	1
T3 C3-2		1.6	14.7	1.3			
T3 C3-3		1.7	14.8	1.3			
T3 C4-1		6.2	11.9	4.9	2	15	3
T3 C4-2		4.7	14.0	3.7			
T3 C4-3		4.9	12.6	3.7			
Tabelle 10		Primäre Meßergeb- nisse					

6. Auswertung der Versuchsergebnisse

6.1 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit r

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und der für diese Berechnung notwendigen Hilfsgrößen wurde ein FORTRAN-Auswerteprogramm¹⁾ erstellt. Zur einfachen Handhabung wurde das Programm so aufgebaut, daß die von den Meßgeräten der Versuchsanlage angezeigten Meßwerte direkt eingegeben werden können. Die notwendige Umrechnung in das M-K-S-System wird vom Programm vorgenommen. Der modulare Aufbau erlaubt es ferner, durch Einbau entsprechender Moduln das Programmsystem für die Parameteroptimierung und die Modelldiskriminierung auszubauen.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in komprimierter Form in Tabelle 11 dargestellt. Stellvertretend für alle Versuche¹⁾ sind in den Bildern 25 und 26 die registrierten Meßwerte (12-Pkt.Drucker SIEMENS 288 x 288) sowie ein ausführlicher Programmausdruck des Versuchs T2 Cm-2 dargestellt.

6.2 Ermittlung der Parameter der ausgewählten Modelle

Bei der Ermittlung der Parameter mit Hilfe der Berechnungsmatrix F des Versuchsplans und der Gl. (26) muß man sich darüber im Klaren sein, daß die berechneten Zahlenwerte einen Schätzwert für die Parameter der Linearformen der Modelle (18) - (24) darstellen. Der

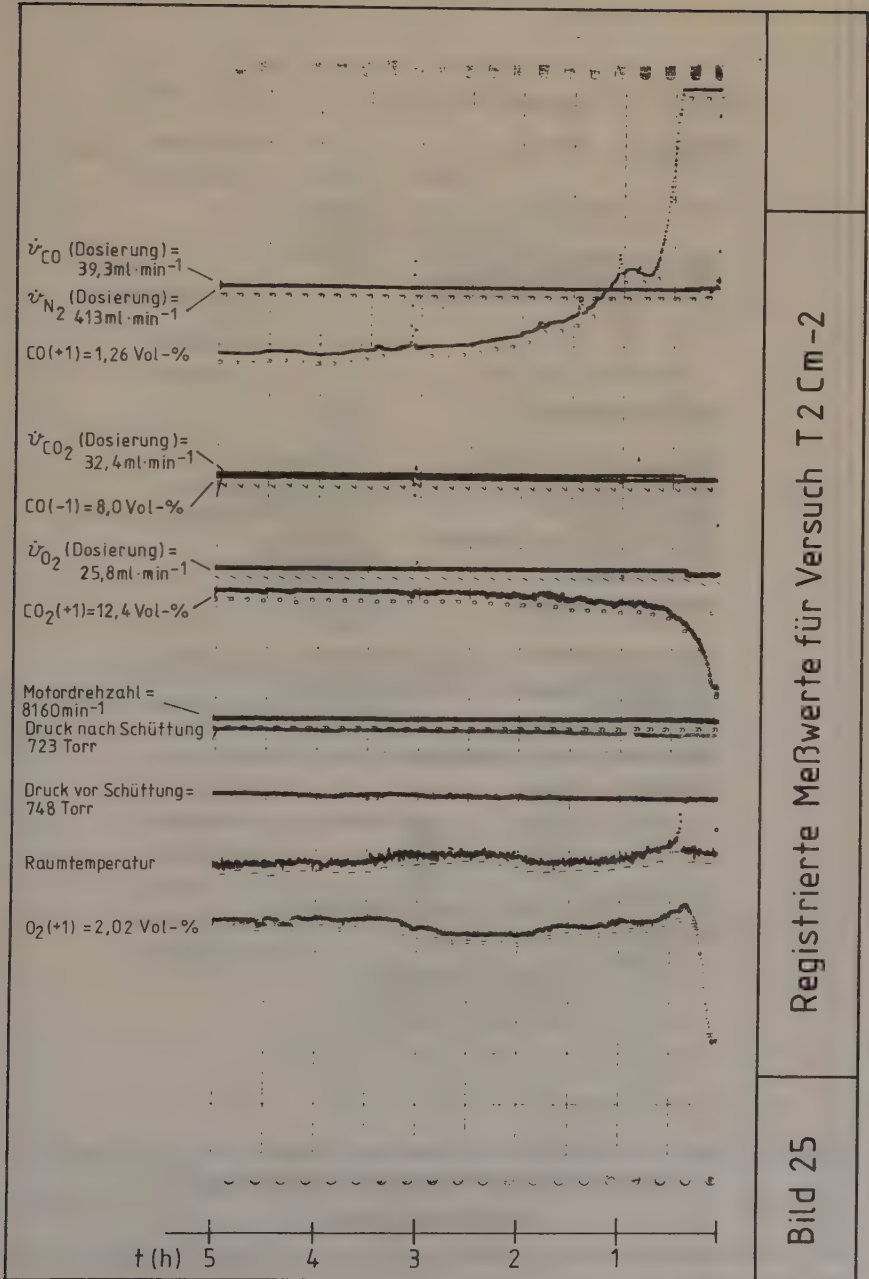
1) Alle Meßwertaufzeichnungen, die ausführlichen Versuchsauswertungen sowie das Auswerteprogramm incl. Beschreibung, sind am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg deponiert.

ZUSAMMENSTELLUNG ALLER VERSUCHE

[illegible]

Tabella 11

Ergebnisse der Versuchsauswertung



Registrierte Meßwerte für Versuch T2Cm-2

Bild 25

1. REAKTIONSKENNGROSSEN

Zahl der Komponenten I 4
Zahl der Reaktionsgleichungen J 1
Stoichiometrische Koeffizienten

CO H2 CO2 O2
(1) (2) (3) (4)

-1.00 0.00 1.00 -0.50

2. REAKTORKENNGROSSEN

POROSITÄT DER SCHÜETTUNG 0.49000 [-]
DURCHMESSER DER SCHÜETTUNG 0.02000 [M]
HOHE DER SCHÜETTUNG 0.03600 [M]
KATALYSATORMATERIAL 30% KUPFEROXID AUF SILIKAGEL
KATALYSATORFORM KUGELN
KATALYSATORPARTIKELDURCHMESSER 0.00500 [M]
DICHT E DER SCHÜETTUNG 750.00000 [KG/M3]
KATALYSATORMASSE 0.00040 [KG]

3. BETRIEBSKENNGROSSEN

REAKTIONSTEMPERATUR 221.0 [GRD C]
REAKTIONSDRUCK 0.963 [BAR]
VOLUMENSTROM IN ZULAUF 0.177E-05 [M3/SEC]
(BETRIEBSBED.)
DRUCKVERLUST SCHÜETTUNG 0.245E-02 [BAR]

MOLENDRUECKE [KMOL I / KMOL GES]

KOMPONENTE	ZULAUF	ABLAUF
1	0.0000	0.0126
2	0.0065	0.0432
3	0.0600	0.1240
4	0.0535	0.0202

KONZENTRATIONEN [KMOL/M3] (REAKTIONSBEDINGUNGEN)

KOMPONENTE	ZULAUF	ABLAUF
1	0.1079E-02	0.2959E-03
2	0.1094E-01	0.1900E-01
3	0.1409E-02	0.2912E-02
4	0.1257E-02	0.4745E-03

PARTIALDRUCKE [BAR]

KOMPONENTE	ZULAUF	ABLAUF
1	0.7723E-01	0.1216E-01
2	0.7785E+00	0.8148E+00
3	0.5792E-01	0.1197E+00
4	0.5165E-01	0.1950E-01

4. STOFFDATEN

MOLEKULARGEWICHTE [KG/KMOL]

KOMPONENTE

1	28.01
2	28.01
3	44.01
4	32.00

VISKOSITAETEN [KG/N.SEC] (REAKTIONSBEDINGUNGEN)

KOMPONENTE

1	0.2537E-04
2	0.2530E-04
3	0.1016E-04
4	0.2962E-04
GEMISCH	0.2455E-04

DICHTE DES REAKTIONSGENISCHES 0.606 [KG/M3]
(BEI REAKTIONSBEDINGUNGEN ALS ID. GAS)

5. ERGEBNISSE DER EXPERIMENTE

LEERROHRSCHWINDIGKEIT (SCHUETTUNG)	1.70 [N/SEC]
KREISLAUFVERHAELTNIS	316.0 [-]
VERWEILZEIT IN DER SCHUETTUNG	0.991E-02 [SEC]
VOLUMENSTROM SCHUETTUNG (REAKT.-BED.)	0.559E-03 [M3/SEC]
DURCHSATZ REAKTOR (REAKT.-BED.)	0.177E-05 [M3/SEC]
REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT (REAKT.-BED.)	0.329E-06 [KMOL/KG KATA.SEC]
VOLUMENKONTRAKTION	3.40 [%]

entsprechende Zusammenhang ist aus Tabelle 12 ersichtlich.

Die Berechnung der Parameter sei hier am Modell 3 (Gl. 20) ausführlich demonstriert:

1. Versuchsergebnisse ($T = 240^{\circ}\text{C}$) transformieren

$$y = \ln r$$

Versuch	Beobachtungen			
i	y_{i1}	y_{i2}	y_{i3}	$\bar{y}_i$
1	-15.20	-15.36	-15.35	-15.30
2	-14.39	-14.20	-14.19	-14.26
3	-15.40	-15.41	-15.40	-15.41
4	-14.38	-14.23	-14.17	-14.26

2. Summenbildung nach Gl. (25) mit Hilfe der Berechnungsmatrix F und Division durch die Zahl der Versuchseinstellungen n

Versuch i	Berechnungsmatrix F				Beobachtung $\bar{y}_i$
1	+	-	-	+	-15.30
2	+	+	-	-	-14.26
3	+	-	+	-	-14.41
4	+	+	+	+	-14.26
Σ	-59.23	2.19	-0.11	0.11	
Σ/n	-14.81	0.55	-0.03	0.03	
	b_1	b_2	b_3	b_4	
	$\ln k$	m	n	1	

Modell Gl.	Linearform	Parameterschätzwerte $\underline{b}$				Beobach- tungswert y_i
		b_1	b_2	b_3	b_4	
18	$\ln r = \ln k + m \cdot \ln p_{CO}$	$\ln k$	m	-	-	$\ln r$
19	$\ln r = \ln k + m \cdot \ln p_{CO} + n \cdot \ln p_{CO_2}$	$\ln k$	m	n	-	$\ln r$
20	$\ln r = \ln k + m \cdot \ln p_{CO} + n \cdot \ln p_{CO_2} + l \cdot \ln p_{O_2}$	$\ln k$	m	n	l	$\ln r$
21	$\sqrt{\frac{p_{CO}}{r}} = \frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{k_1}{\sqrt{k}} \cdot p_{CO} + \frac{k_2}{\sqrt{k}} \cdot p_{CO_2}$	$1/\sqrt{k}$	$k_1/\sqrt{k}$	$k_2/\sqrt{k}$	-	$\sqrt{\frac{p_{CO}}{r}}$
22	$\frac{p_{CO}}{r} = \frac{1}{k} + \frac{k_1}{k} \cdot p_{CO}$	$1/k$	k_1/k	-	-	$\frac{p_{CO}}{r}$
23	$\sqrt{\frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}}{r}} = \frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{k_1}{\sqrt{k}} \cdot p_{CO} + \frac{k_2}{\sqrt{k}} \cdot p_{CO_2} + \frac{k_3}{\sqrt{k}} \cdot p_{O_2}$	$1/\sqrt{k}$	$k_1/\sqrt{k}$	$k_2/\sqrt{k}$	$k_3/\sqrt{k}$	$\sqrt{\frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}}{r}}$
24	$\frac{r}{p_{CO}} = k$	k	-	-	-	$\frac{r}{p_{CO}}$
Tabelle 12		Zusammenhang zwischen den Parameterschätzwerten $\underline{b}$ und den einzelnen Termen der Linearform der ausgewählten Modelle				

$$\ln r = -14,81 + 0,55 \cdot \tilde{x}_1 + 0,03 \cdot \tilde{x}_2 - 0,03 \cdot \tilde{x}_3 \quad (43)$$

mit $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3 = 1$ bzw. $\{-1\}$

Die nach diesem Schema berechneten "Pseudo"-Parameterwerte aller sieben Modelle sind in Tabelle 13 für beide Temperaturen T_1 und T_3 angegeben.

Bevor aus diesen Pseudoparametern die echten Parameter der Modelle ermittelt werden, erfolgt die Prüfung der Parameter auf Signifikanz. Dazu bildet man die Quadratsummen

$$QS_R(b_1) = 2632$$

$$QS_R(b_2) = 3.63$$

$$QS_R(b_3) = 0.01$$

$$QS_R(b_4) = 0.01$$

und mit einem mittleren Schätzwert für σ^2 (Gl. 29)

$$\overline{s^2} = \sum_{j=1}^n s_j^2 / n = 0.009 \quad (44)$$

die Varianzverhältnisse

$$v(b_1) = 292\,444$$

$$v(b_2) = 403$$

$$v(b_3) = 1.1$$

$$v(b_4) = 1.1$$

Para- meter $\hat{b}$	Pseudo- para- meter	Quadrat- summen $QS_R(b_j)$	Streuungs- schätzwert s^2	Varianz- verhält- nisse v	Parameter- werte	Modellgleichung nach Signifikanztest
ln k	-14.81	2632	T1=0.009	292444	k 6.25 E-05	
m	-16.15	3130	T3=0.05	59904	5.84 E-06	$r = k \cdot p_{CO}^m$
	0.55	3.63		403	1.17	
	0.44	2.32		44.4	0.94	
ln k	-14.81	2632		292444	k 6.25 E-05	
m	-15.15	3130	T1=0.009	59904	5.84 E-06	$r = k \cdot p_{CO}^m$
n	0.55	3.63	T3=0.05	403	1.17	
	0.44	2.32		44.4	0.94	
	-0.03	0.01		1.1	n nicht signi- fikan	
	0.04	0.02		0.4		
ln k	-14.81	2632		292444	k 6.25 E-05	
m	-16.15	3130	T1=0.009	59904	5.84 E-06	$r = k \cdot p_{CO}^m$
n	0.55	3.63	T3=0.05	403	1.17	
	0.44	2.32		44.4	0.94	
	-0.03	0.01		1.1	n nicht signi- fikan	
	0.04	0.02		0.4		
	0.03	0.01		1.1	1 nicht signi- fikan	
	0.03	0.01		0.2		

Tabelle 13

Parameterwerte der ausgewählten Modelle

Kritischer F-Wert für die Signifikanzprüfung :

$F_{0,95}(1,8) = 5.3177$

T1 = weiß
T3 = grau

Para- meter b	Pseudo- para- meter	Quadrat- summen $Q_R(b_j)$	Streuungs- schätzwert s^2	Varianz- verhält- nisse V	Parameter- werte	Modellgleichung nach Signifikanztest
Modell 4 Gl. (21)	1/k K1/k K2/k	163.75 322.00 10.55 37.03 1.75 8.40	321769 124401 1336 16450 36.75 882.0	3842 864 16 11.4 0.4 0.6	k 4.68 E-05 1.48 E-05 9.62 18.98 K2 nicht signi- fikant	$r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1+K_1 \cdot p_{CO})^2}$
Modell 5 Gl. (22)	1/k K1/k	26984 106101 3453 24546	8.74 E09 1.35 E11 1.43 E08 7.23 E09	936 202 15.3 10.8	k 4.7 E-05 1.53 E-05 27.7 50.2	$r = \frac{k \cdot p_{CO}}{1+K_1 \cdot p_{CO}}$
Modell 6 Gl. (23)	1/k K1/k K2/k K3/k	22.2 44.1 1.47 4.71 0.7 0.22 5.64 11.95	5914 23348 25.93 266.2 5.88 0.58 381.7 1714.0	3492 839 15.3 9.56 3.5 0.02 225 61.6	k 1.4 E-02 6.55 E-03 23.1 50.8 K2 nicht signi- fikant 66.6 96.7	$r = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{O_2}}{(1+K_1 p_{CO} + K_3 p_{O_2})^2}$
Modell 7 Gl. (24)	k	3.78 E-05 1.06 E-05	1.7 E-08 1.35 E-09	2250 306	k 3.78 E-05 1.06 E-05	$r = k \cdot p_{CO}$
Tabelle 13		Fortsetzung von Tabelle 13				

und prüft, ob v größer als der kritische Wert einer F-Verteilung $F_{0.95}(1,8) = 5.3177$ mit der Konfidenzzahl $\gamma = 0.95$ und den Freiheitsgraden¹⁾ 1 und 9 ist.

Dies ist für die Parameter b_1 und b_2 der Fall, nicht aber für die Parameter b_3 und b_4 , welche als nicht signifikant erachtet werden und folglich aus dem Modell zu streichen sind. Gl. (43) nimmt dann die einfachere Form

$$\ln r = -14.81 + 0.55 \tilde{x}_1 \quad (45)$$

an.

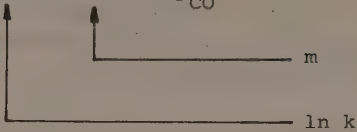
Zur Ermittlung der echten Parameter muß Gl. (45) entsprechend der Normierung - im Beispiel des Modells 3 werden die Einstellvariablen nach

$$\tilde{x}_j = \frac{\ln x_j - \ln \tilde{x}_1}{\ln x_{1,\max} - \ln \tilde{x}_1} \quad \text{normiert -}$$

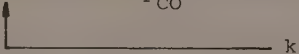
zurücktransformiert werden:

$$\ln r = -14.81 + 0.55 \left(\frac{\ln x_1 - \ln \tilde{x}_1}{\ln x_{1,\max} - \ln \tilde{x}_1} \right); \quad x_1 \hat{=} p_{CO}$$

1) Der erste Freiheitsgrad ist Eins, weil bei der Bildung der Quadratsumme nur ein Parameter ins Kalkül gezogen wird. Der zweite Freiheitsgrad ist Acht, weil die Ermittlung von s^2 auf 12 Beobachtungen basiert, aber durch die Mittelwertbildung wieder 4 Freiheitsgrade verloren gehen.

$$\ln r = -9.68 + 1.17 \ln p_{CO}$$


durch Rücktransformation dieser linearen Form entsprechend der Umformung erhält man die echten Parameter des Modells:

$$r = 6.25 \cdot 10^{-5} \cdot p_{CO}^{1.17}$$


Nach diesem Schema wurden alle Versuche ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Dabei ist zu erkennen, daß nicht alle Parameter signifikant sind und sich dadurch die Modelle z. Teil ändern (Tab. 13). Durch die Degeneration der Modelle 2 und 3 zum Modell 1 reduziert sich deren Zahl auf fünf. Die im folgenden Kapitel durchgeführte Prüfung auf Adäquatheit beschränkt sich sinnvollerweise auf diese fünf Modelle.

6.3 Prüfung auf Adäquatheit der Modelle

Nachdem nun feststeht, welche Parameter der einzelnen Modelle als signifikant zu erachten und damit im jeweiligen Modell zu belassen sind, muß im nächsten Schritt geprüft werden, ob die einzelnen Modelle "gut" genug sind, um die experimentellen Beobachtungen hinreichend genau zu beschreiben. Diese Prüfung auf Adäquatheit sei wieder am Beispiel des Modells 3 ausführlicher gezeigt:

Nach dem Signifikanztest ergibt sich für Modell 3 die Pseudo-Regressionsbeziehung

$$\hat{y} = b_1 + b_2 \cdot \tilde{x}_1$$

normierte Einstellvariable
 $x_1 = p_{CO}$
 $m' = 0.55 \text{ (240}^\circ\text{)}$
 $k' = -14.81 \text{ (240}^\circ\text{)}$
 $\ln r$

die mit Hilfe der Normierungsvorschrift in die echte Regressionsbeziehung

$$\hat{y} = -9.68 + 1.17 \cdot p_{CO}$$

transformiert werden kann.

Damit können die für die Bildung der Quadratsumme u.a. notwendigen Werte $\hat{y}$ berechnet werden. Im Beispiel erhält man für die beiden Quadratsummen die Werte

$$QS_L = 1.65$$

$$QS_F = 0.06$$

und damit das Varianzverhältnis (Gl. 34)

$$v = \frac{1.65 / (4-2)}{0.06 / (12-4)} = 110$$

Der kritische F-Wert $F_{0.95} (2.8) = 4.459$ ist kleiner als

das Varianzverhältnis. Das Modell 3 ist daher bei $T_1 = 240^{\circ}\text{C}$ als inadäquat zu erachten.

Die Prüfung auf Adäquatheit wurde bei beiden Temperaturen für alle Modelle durchgeführt. Die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle 14 dargestellt und zeigen, daß im Grunde genommen nur die Modelle 4 und 6 in ihrer degenerierten Form sowie das Modell 5 adäquat sind. Modell 7 ist nur für das untere Temperaturniveau $T_3 = 200^{\circ}$ adäquat.

6.4 Parameterbestimmung durch nichtlineare Anpassung

Zum Vergleich der Ergebnisse aus der einfachen Auswertetechnik nach Kap. 6.2 wurden die Meßergebnisse auch einer nichtlinearen Regression unterworfen. Dazu wurde das Optimierverfahren von MARQUARDT angewandt, welches als FORTRAN-Unterprogramm MARCOM [23] zur Verfügung stand. Als Startwerte für die Optimierung dienten die bereits ermittelten Parameterwerte aus Kap. 6.2. Über die Lösung der eigentlichen Optimieraufgabe hinaus werden von MARCOM auch die für die statistische Bewertung der Parameter notwendigen Größen, wie z.B. die Standardabweichung, die individuellen und Tangentialebenen-Vertrauensbereiche oder die konturgetreuen individuellen Vertrauensbereiche berechnet. Im Anschluß an die Parameterbestimmung wurde ebenfalls die Adäquatheit überprüft. Die Ergebnisse der nichtlinearen Anpassung sind in Tabelle 15 zusammengefaßt und zeigen, daß

- o mit Ausnahme von Modell 1, welches mit den nichtlinear angepaßten Parametern als adäquat erachtet werden muß, alle übrigen Modelle, die bereits bei der linearen Anpassung als inadäquat erkannt wurden, auch mit den

Modell	Regressionsgleichung	QS _L	QS _F	Varianz- verhältnis v	F-Wert ($\gamma=0.95$)	Modellgleichung nach Test auf Adäquatheit
1, 2, 3	$\hat{y} = -9.68 + 1.17 \ln p_{CO}$ $\hat{y} = -12.05 + 0.94 \ln p_{CO}$	1.65 1.20	0.06 0.42	110 11.4	F(2,8)=4.459	inadäquat inadäquat
4	$\hat{y} = 146 + 1406 \cdot p_{CO}$ $\hat{y} = 269 + 4937 \cdot p_{CO}$	95.9 935	667 11518	0.58 0.32	F(2,8)=4.459	$r = \frac{4.7 \cdot E \cdot 0.05 \cdot p_{CO}}{(1 + 9.6 \cdot p_{CO})^2}$ $r = \frac{1.5 \cdot E \cdot 0.05 \cdot p_{CO}}{(1 + 19 \cdot p_{CO})^2}$
5	$\hat{y} = 21229 + 460400 \cdot p_{CO}$ $\hat{y} = 65191 + 372800 \cdot p_{CO}$	9.17 E06 3.68 E08	7.47 E07 5.35 E09	0.49 0.28	F(2,8)=4.459	$r = \frac{4.7 \cdot E \cdot 0.05 \cdot p_{CO}}{(1 + 21.7 \cdot p_{CO})^2}$ $r = \frac{1.5 \cdot E \cdot 0.05 \cdot p_{CO}}{(1 + 50.2 \cdot p_{CO})^2}$
Tabelle 14		Prüfung der Modelle auf Adäquatheit			T1 = weiß T3 = grau	

Modell	Regressionsgleichung	QS _L	QS _F	Varianz- verhältnis v	F-Wert ($\hat{Y}=0.95$)	Modellgleichung nach Test auf Adäquatheit
6	$\hat{Y}=8.47+196 \text{ p}_{\text{CO}}+564 \text{ p}_{\text{O}_2}$	6.13	13.5	3.63		$r=\frac{1.4 \cdot 4 \cdot 0.2 \cdot \text{p}_{\text{CO}} \cdot \text{p}_{\text{O}_2}}{(1+23.1 \text{ p}_{\text{CO}}+66.6 \text{ p}_{\text{O}_2})^2}$
	$\hat{Y}=12.36+628 \text{ p}_{\text{CO}}+1195 \text{ p}_{\text{O}_2}$	1.29	223	0.05	F(1.8)=5.3177	$r=\frac{6.6 \cdot \text{E}-03 \cdot \text{p}_{\text{CO}} \cdot \text{p}_{\text{O}_2}}{(1+50.8 \text{ p}_{\text{CO}}+96.7 \text{ p}_{\text{O}_2})^2}$
7	$\hat{Y}=3.78 \text{ E}-05$	3.1 E-10	8.4 E-11	9.84	F(3.8)=4.0662	inadäquat
	$\hat{Y}=1.06 \text{ E}-05$	2.5 E-11	3.5 E-11	1.9		$r=1.1 \text{ E}-05 \cdot \text{p}_{\text{CO}}$
Tabelle 14		Fortsetzung von Tabelle 14				

Modell	Parameter	Parameterwerte (nichtlineare Anpassung)		Test auf Adäquatheit		Parameterwerte (lineare Anpassung)	
		240°	200°	240°	200°	240°	200°
1	k m	0.16E-04 0.81	0.22E-05 0.67	adäquat	adäquat	0.62E-04 1.17	0.58E-05 0.94
2	k m ⁺ n ⁺	0.16E-04 0.82 -0.13E-01	0.26E-05 0.67 0.84E-01	inadäquat	adäquat	inadäquat	inadäquat
3	k m ⁺ n ⁺ l ⁺	0.16E-04 0.82 -0.14 0.59E-01	0.26E-05 0.67 0.11 -0.15E-01	inadäquat	inadäquat	inadäquat	inadäquat
4	k K1 K2 ⁺	0.45E-04 8.43 0.64E-01	0.13E-04 16.95 -0.47	inadäquat	inadäquat	inadäquat	inadäquat
Tabelle 15		Parameterwerte bei der nichtlinearen Anpassung der Parameter (im Vergleich dazu die Parameter der linearen Anpassung)				+) Vertrauensbereiche schließen Null ein Parameter nicht signifikant	

Modell	Parameter	Parameterwerte (nichtlineare Anpassung)		Test auf Adäquatheit		Parameterwerte (lineare Anpassung)	
		240°	200°	240°	200°	240°	200°
5	k K1	0.48E-04 22.5	0.15E-04 45.8	adäquat	adäquat	0.47E-04 21.7	0.15E-04 50.2
6	k ⁺ K1 ⁺ K2 ⁺ K3 ⁺	0.24E-02 19.8 13.3 -3.4	0.66E-03 41.7 10.2 5.09	inadäquat	inadäquat	inadäquat	inadäquat
7	k	0.34E-04	0.84E-05	adäquat	adäquat	0.37E-04	1.06E-05
Tabelle 15		Fortsetzung von Tabelle 15					+) Vertrauens- bereiche schlies- sen Null ein, Parameter nicht signifikant

Parameter	Vertrauensbereiche									
	Quadratsumme		Standardabweichung		individuelle				Tangentialebenen	
					untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze
	240°	200°	240°	200°	240°	200°	240°	200°	240°	200°
k			0.45E-05	0.13E-05	0.67E-05	0.46E-06	0.25E-04	0.49E-05	0.29E-05	0.16E-05
m	0.22E-13	0.96E-14	0.70E-01	0.14	0.67	0.38	0.95	0.96	0.61	0.26
k			0.62E-05	0.25E-05	0.34E-04	-0.24E-05	0.28E-04	0.77E-05	0.53E-05	-0.6E-05
m	0.23E-13	0.96E-14	0.66E-01	0.15	0.69	0.37	0.95	0.97	0.60	0.16
n			0.13	0.35	-0.28	-0.61	0.25	0.78	-0.46	-1.09
k			0.61E-05	0.27E-05	0.32E-05	-0.3E-05	0.28E-04	0.8E-05	0.85E-05	-0.8E-05
m	0.22E-13	0.96E-14	0.68E-01	0.16	0.69	0.36	0.96	0.99	0.56	0.6E-01
n			0.23	0.52	-0.61	-0.93	0.33	1.15	-0.106	-1.9
l			0.88E-01	0.20	-0.12	-0.41	0.24	0.38	-0.28	-0.78
k			0.90E-05	0.65E-05	0.27E-04	-0.12E-06	0.63E-04	0.26E-04	0.15E-04	-0.93E-05
K1	0.24E-13	0.96E-14	3.8	10.2	0.81	-3.4	16.1	37.3	4.5	-17.7
K2			0.66	1.67	-1.3	-3.8	1.4	2.9	-2.2	-6.2
Tabelle 15a		Vertrauensbereiche der Parameter bei der nichtlinearen Anpassung								*) Vertrauensbereiche schließen Null ein. Parameter nicht signifikant

nichtlinear ermittelten Parametern inadäquat sind

- o die für die adäquaten Modelle 5 und 7 ermittelten Parameter sehr gut mit den durch lineare Anpassung berechneten Parameter übereinstimmen.

6.5 Modelldiskriminierung

Von den in Kap. 4 vorgeschlagenen Modellen verbleiben nach den statistischen Tests für die Auswahl des "besten" Modells noch folgende Ansätze:

$$1. \quad r = k \cdot p_{CO}^m \quad (18)^1)$$

$$2. \quad r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1 + K_1 p_{CO})^2} \quad (46)$$

$$3. \quad r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1 + K_1 p_{CO})} \quad (47)$$

$$4. \quad r = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{O_2}}{(1 + K_1 p_{CO} + K_3 p_{O_2})^2} \quad (48)$$

$$5. \quad r = k \cdot p_{CO} \quad (49)$$

Diese fünf Ansätze wurden nun paarweise gegeneinander nach der in Kap. 4 vorgestellten Methode der modellfremden Diagnoseparameter getestet. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse sind in den Tabellen 16 und 17 zusammengefaßt.

1) Modell 1 wird nicht verworfen, weil es mit den nicht-linear angepaßten Parametern adäquat ist.

Modellpaarung für den Test Mod. I Mod. II	Diagnose- parameter λ	Streuungs- schätzwert s_{λ}^2	Obere Ver- trauensgrenze	Untere Ver- trauensgrenze	Testergebnis
1 2	-0.50	0.44 E-02	-0.49	-0.51	Modell 2 besser
1 5	-0.51	0.57 E-02	-0.50	-0.52	Modell 5 besser
1 3	-0.50	0.44 E-02	-0.49	-0.51	Modell 3 besser
1 4	-0.36	0.38 E-02	-0.35	-0.37	Beide Modelle nicht vertrauenswürdig
<u>Vorläufige Entscheidung:</u> Modell 1 wird verworfen, weil es im Vergleich zu den anderen Modellen immer schlechter ist Modell 4 wird nicht verworfen, um zu sehen, wie es beim Test gegen andere Modelle besteht					
2 5	0.74	0.45	1.54	-0.07	Modell 2 besser
2 3	0.48	0.03	0.53	0.43	Modell 2 besser
2 4	0.48	0.03	0.53	0.43	Modell 2 besser
<u>Endgültige Entscheidung:</u> Bei 240°C gibt das Modell					
$r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1 + K_1 p_{CO})^2}$					
die experimentellen Ergebnisse am besten wieder.					
Tabelle 16		<u>Ergebnisse der Modelldiskriminierung</u> T = 240°C Kritischer T-Wert für den Test = 1.796			

Modellpaarung für den Test Mod. I Mod. II	Diagnose- parameter λ	Streuungs- schätzwert s_{λ}	Obere Ver- trauensgrenze	Untere Ver- trauensgrenze	Testergebnis
1 2	-0.50	0.97 E-03	-0.498	-0.501	Modell 2 besser
1 5	-0.50	0.11 E-02	-0.499	-0.503	Modell 5 besser
1 3	-0.50	0.98 E-03	-0.498	-0.501	Modell 3 besser
1 4	-0.487	0.97 E-03	-0.485	-0.488	Modell 4 besser
<u>Vorläufige Entscheidung:</u> Modell 1 wird verworfen, weil es im Vergleich zu den anderen Modellen immer schlechter ist					
2 5	0.52	0.46	1.36	-0.31	Modell 2 besser
2 3	0.65	1.54	3.42	-2.11	Beide Modelle ver- trauenswürdig
2 4	0.50	0.07	0.63	0.38	Modell 2 besser
3 4	0.55	0.08	0.69	0.49	Modell 3 besser
3 5	0.18	0.31	0.73	-0.38	Modell 3 besser
<u>Endgültige Entscheidung:</u> bei 200°C geben die Modelle 2 und 3					
$r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1 + K_1 \cdot p_{CO})^2} \quad r = \frac{k \cdot p_{CO}}{1 + K_1 \cdot p_{CO}}$ die experimentellen Ergebnisse am besten und gleich gut wieder					
Tabelle 17		Ergebnisse der Modelldiskriminierung			
T = 200°C		Kritischer T-Wert für den Test = 1.796			

Die Ergebnisse der Modelldiskriminierung zeigen, daß im Temperaturbereich von 200°C bis 240°C die experimentellen Ergebnisse am besten vom Ansatz 2 (Gl. 46) wiedergegeben werden. Beim unteren Temperaturniveau (200°C) ist zusätzlich auch der Ansatz 3 (Gl. 47) adäquat.

Interessant ist dabei, daß im Gegensatz zu anderen Arbeiten [14, 18, 19], bei denen die CO-Oxidation bei Temperaturen zwischen 28°C und 170°C studiert wurde, kein Einfluß des CO₂-Partialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Es kann daher vermutet werden, daß der Einfluß des CO₂-Partialdrucks mit sinkender Reaktionstemperatur zunimmt, was zum Teil auch dem Histogramm der Versuche (Bild 24a) zu entnehmen ist. Bei den 200°C-Experimenten wurde nämlich festgestellt, daß bei einigen Versuchen, die auf eine Versuchseinstellung mit hohen CO₂-Anteilen folgten, niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen wurden, als bei den Versuchen, die auf Einstellungen mit geringem CO₂-Partialdruck folgten.

6.6 Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten k und K_1 des für den ganzen Temperaturbereich adäquaten Modells 2 (Gl. 46) erfolgte mit Hilfe der ARRHENIUS-Beziehung

$$k = k_0 \cdot \exp (-E_A/RT) \quad (50)$$

$$\text{und } K_1 = K_{10} \cdot \exp (-E'_A/RT) \quad (51)$$

Durch Logarithmieren können die Gl. (50) und (51) in einer linearen Form dargestellt werden, um mit Hilfe

einer linearen Regression die Parameter k_0 , Kl_0 (Achsenabschnitt im $\ln(k, Kl)-1/T$ -Diagramm) und E_A bzw. E'_A (aus der Geradensteigung E_A/R) berechnen zu können. Dabei wurden folgende Ergebnisse gefunden:

Ermittlung von k_0 und E_A

Achsenabschnitt mit der y-Achse = $\ln k_0 = 3.52$

$$\curvearrowright k_0 = 33.93 \quad [\text{kmol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$\text{Geradensteigung} = - E_A = - 6921$$

$$\curvearrowright - E_A = - 57.5 \cdot 10^3 [\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

Ermittlung von Kl_0 und E'_A

Achsenabschnitt = $\ln Kl_0 = - 5.77$

$$\curvearrowright Kl_0 = 0.003 \quad [\text{bar}^{-1}]$$

$$\text{Geradensteigung} = - E'_A/R = 4121$$

$$\curvearrowright - E'_A = 34.3 \cdot 10^3 [\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

Die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten kann dann mit

$$k = 33.9 \cdot \exp(-57.5 \cdot 10^3 / 8.314 T) \quad (52)$$

$$\text{und } Kl_1 = 0.003 \cdot \exp(34.3 \cdot 10^3 / 8.314 T) \quad (53)$$

angegeben werden.

Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurde nur mit den beiden Parameterwerten für $T_1 = 240^\circ$ und $T_3 = 200^\circ\text{C}$ durchgeführt, so daß immer eine Gerade im $\ln(k, Kl)-1/T$ -Diagramm zu erwarten ist.

Zur Überprüfung der vorausgesetzten Linearität der linear umgeformten ARRHENIUS-Ansätze wurden deshalb mit Hilfe der Regressionsgleichung die kinetischen Konstanten für die mittlere Temperatur $T_2 = 220^\circ\text{C}$ ermittelt, die Reaktionsgeschwindigkeit beim mittleren CO -Partialdruck $p_{\text{CO}} = 0.12 \cdot 10^{-1}$ bar berechnet und mit der bei diesen Bedingungen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit verglichen.

Bei dieser Rechnung wurden die Werte

$$k = 2.79 \cdot 10^{-5} \quad [\text{kmol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$K_1 = 12.92 \quad [\text{bar}^{-1}]$$

$$r = 2.51 \cdot 10^{-7} \quad [\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gefunden. Die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei $2.50 \cdot 10^{-7} [\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$. Damit kann die vorausgesetzte Linearität als gegeben erachtet werden.

Der benutzte Katalysator G 108b wurde von FIAND [42] in einem Integralreaktor bei $T = 400 \text{ K}$, $\text{CO}(o) = 2 \text{ Vol.}\%$, $\text{O}_2(o) = 2 \text{ Vol.}\%$ und $\text{CO}_2(o) = 0 \text{ Vol.}\%$ untersucht. Für das kinetische Modell

$$r = k_o \cdot \exp(-E_A/RT) \cdot x(\text{CO})$$

mit $x(\text{CO}) = \text{Molenbruch CO}$

wurden die Parameterwerte

$$E_A = 0.87 \cdot 10^5 \quad [\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

$$k_o = 0.19 \cdot 10^{10} \quad [\text{kmol} \cdot \text{m}^3_{\text{Kata}} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

gefunden.

Hochgerechnet auf die Bedingungen der Kreislaufreaktorversuche (z.B. $T = 513 \text{ K}$, $\text{CO}(+1) = 2 \text{ Vol.}\%$) ergäbe sich eine Reaktionsgeschwindigkeit von $r = 8.04 \cdot 10^{-5} [\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{Kata}}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$. Die Messungen im Kreislaufreaktor unter diesen Bedingungen ergaben eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von $r = 6.4 \cdot 10^{-7} [\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{Kata}}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$, also einen um etwa zwei Zehnerpotenzen niedrigeren Wert. Diese beträchtlichen Abweichungen können einerseits mit den völlig verschiedenen Versuchsbedingungen ($T = 400 \text{ K}$ statt 513 K , $\text{CO}_2 = 0 \text{ Vol.}\%$ statt $10 \text{ Vol.}\%$), andererseits mit dem extrem instabilen Verhalten des Katalysators und der Abhängigkeit des Katalysators von dessen Vorgeschichte erklärt werden (Bilder 24a + 24b).

6.7 Überprüfung des Einflusses der Porendiffusion

Unter der Annahme, daß die chemische Reaktion näherungsweise als Reaktion 1. Ordnung abläuft und in den Poren des Katalysators der Stofftransport nur durch molekulare Diffusion erfolgt¹⁾, kann mit Gl. (54) [7]

$$\phi_S = R' \sqrt{\frac{k'v}{D}} \quad (54)$$

unter den Randbedingungen:

$$c = c(S) \quad \text{bei} \quad r = R'$$

$$dc/dr = 0 \quad \text{bei} \quad r = 0$$

1) Der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient errechnet sich nach SATTERFIELD [7] zu $1.47 \cdot 10^{-6}$, bzw. $1.41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, ist also etwa zehnmal kleiner als der effektive molekulare Diffusionskoeffizient.

und Kugelgeometrie der Katalysatorpartikel

ein Thielemodul $\varnothing_S$ geschätzt werden. Der dazu notwendige effektive Diffusionskoeffizient D kann mit Hilfe der WHEELER-Formel [33]

$$D = (\varepsilon(P) / \tau) \cdot D_M \quad (55)$$

berechnet werden. Der darin enthaltene Quotient $\varepsilon(P)/\tau$ aus Partikelporosität und Tortuosity-Faktor ergibt sich beim vorliegenden Katalysator (Metalloxid mit Silikagel verpreßt) nach PROBST und WOHLFAHRT [31] aus Gl. (56)

$$\varepsilon(P) / \tau = \varepsilon(P)^m / (2 - \varepsilon(P))^{m+1} \quad (56)$$

Für den Exponenten m sollte nach [31] der Wert $m = 1.05$ repräsentativ sein.

Mit $\varepsilon(P) = 0.59$ erhält man $\varepsilon(P)/\tau = 0.28$

$$\begin{aligned} \text{Mit } D_M (\text{CO in Luft}) &= 0.52 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}] \text{ bei } T=240^\circ\text{C} \\ &0.46 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}] \text{ bei } T=200^\circ\text{C} \end{aligned}$$

[9], ergeben sich die effektiven Diffusionskoeffizienten zu

$$D (240^\circ\text{C}) = 0.15 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$$

$$D (200^\circ\text{C}) = 0.13 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$$

Durch Umrechnung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k auf die katalysatorvolumengezogene Geschwindigkeitskonstante k'_V erhält man die Werte:

$$k'_V (240^\circ) = 3.09 \text{ [m}^3_{\text{CO}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Kata}} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

$$k'_V (200^\circ) = 0.94 \text{ [m}^3_{\text{CO}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Kata}} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

$R' = 0.0025$ [m] (Partikelradius)

Damit ergeben sich die Thiele-Moduln

$$\phi_S (240^\circ) = 1.13$$

$$\phi_S (200^\circ) = 0.67$$

Der Porenausnutzungsgrad η kann mit Hilfe der Gl. (56) berechnet werden [7]

$$\eta = \frac{3}{\phi_S} \left[\frac{1}{\text{th } \phi_S} - \frac{1}{\phi_S} \right] \quad (57)$$

und nimmt die Werte

$$\eta (240^\circ) = 0.93$$

$$\text{und } \eta (200^\circ) = 0.97 \quad \text{an.}$$

Aufgrund dieser Ergebnisse kann angenommen werden, daß die gemessene chemische Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht durch Porendiffusion beeinflusst wird.

Diese Rechnung wurde mit Hilfe der von LE GOFF und ZOULALIAN [34] entwickelten Beziehung

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{4}\right) \exp\left(\frac{\phi \cdot \delta}{4}\right) \quad (58)$$

$$\text{mit } \phi = L^2 \cdot r/D \cdot c_{\text{CO}}(G) \quad (59)$$

$$\delta = (-\Delta H) \cdot E_A \cdot D \cdot c_{\text{CO}}(G) / \lambda(G) \cdot R \cdot T^2 \quad (60)$$

L = Partikelradius

überprüft und dabei für beide Temperaturen ein Porenausnutzungsgrad $\eta = 0.99$ gefunden.

6.8 Alterungsverhalten des Katalysators

Mit Hilfe der Versuche T2 Cm - 1....9 wurde die zeitliche Änderung der Katalysatorwirksamkeit während der Versuchsdurchführung ermittelt. Wie aus den in Bild 24b dargestellten Ergebnissen ersichtlich ist, zeigt der Katalysator zunächst ein völlig normales Alterungsverhalten : die Katalysatorwirksamkeit verändert sich in eine Richtung - im vorliegenden Fall wird sie schlechter. Nach einer Versuchsdauer von ca. 210 h steigt die Wirksamkeit leicht an (evtl. noch als Meßfehler zu deuten) und fällt nach ca. 250 h auf einen über längere Zeit konstanten Wert. Gegen Ende der Beobachtungszeit steigt die Wirksamkeit ohne erkennbaren Grund wieder auf das Anfangsniveau an. Dieses Verhalten ist nicht ohne zusätzliche gezielte Experimente erklärbar, deckt sich aber mit den Beobachtungen von FIAND [42].

7. Zusammenfassung, Ausblick

Aufbauend auf den bisherigen Kreislaufreaktorentwicklungen wurde ein neuer Reaktor entwickelt und aufgebaut, der sich durch die Merkmale

- o Hydrodynamische Lagerung der Kreisgaspumpe auf Kippsegmentlagern und Graphit-Gleitlagern, und Schmierung der Lager mit Reaktionsgas
- o Magnetische Kraftübertragung über ein außerhalb des Reaktors rotierenden Magnetfeldes und einem innerhalb des Reaktors befindlichen hochtemperaturbeständigen AlNi-Permanentmagneten (Curie-Punkt ca. 500°C), wodurch bewegliche Teile außerhalb des Reaktors vermieden wurden
- o maximale Betriebstemperatur 550°C
- o maximale Katalysatormenge 205 ml
- o Reaktorleervolumen incl. Kreislauf 355 ml
- o V/V(R)-Verhältnis $\gg 1,73$
- o minimaler Gasdurchsatz $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 20^{\circ}\text{C}$ ¹⁾
- o maximale Kreisgasmenge, z.B. $1,9 \text{ l} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei $\Delta p = 240 \text{ mm WS}$ und $T = 240^{\circ}\text{C}$
- o maximales Kreislaufverhältnis, z.B. 2170 bei $\Delta p = 240 \text{ mm WS}$, $T = 240^{\circ}\text{C}$, $\dot{v} = 30 \text{ ml min}^{-1}$
- o einfaches Wechseln des Katalysators während des Betriebs

1) Gegeben durch die Genauigkeit der Durchsatzreglstrecke

- o Meßmöglichkeit für Temperatur, Druck und Konzentration an mehreren Stellen der Reaktionszone
- o Meßmöglichkeit für das Strömungsprofil vor der Reaktionszone
- o einfache Demontage des Reaktors für Reparaturen

auszeichnet. Die gesamte Versuchsanlage arbeitete während der dreimonatigen Experimentierphase im Dauerbetrieb störungsfrei.

Bei der gewählten Lagerung der Kreislaufpumpe machten sich während der Erprobungsphase zwei Nachteile bemerkbar:

1. Die Tragfähigkeit des Kippsegmentlagers ist von der Pumpendrehzahl und von der Temperatur des Reaktionsgases abhängig. Dadurch ist es nicht mehr möglich, den Reaktor z.B. bei 240°C unterhalb einer Drehzahl von 4000 min^{-1} ohne zusätzliche Lagerung (z.B. Lagerung der senkrecht stehenden Welle auf einer Spitze) zu betreiben.
2. Die Graphitlager für die radiale Lagerung der Pumpenwelle nutzen sich im Dauerbetrieb trotz der hydrodynamischen Schmierung ab, wodurch die Lagertoleranz vergrößert wird. Diese Lagertoleranz vergrößert sich beim Abstellen des Reaktors infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Edelstahl und Graphit noch mehr und kann so groß werden, daß das Wiederanfahren des Reaktors unter Umständen nicht mehr möglich ist. Der Reaktor muß dann mit neuen Graphitlagern bestückt werden. Eine Verbesserung der Lagerung wäre denkbar durch Verwendung der seit einiger

Zeit auf dem Markt befindlichen schmierungsfreien und temperaturbeständigen Bornitrid-Kugellager, anstatt der Graphitlagerbuchsen.

Im Rahmen der Erprobung wurde die Gradientenfreiheit und das Rührkesselverhalten des Reaktors experimentell und z.T. rechnerisch untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß unter den gewählten Betriebsbedingungen und für die Testreaktion der Kreislaufreaktor gradientenfrei und als ideal durchmischter Rührkesselreaktor zu betrachten ist. Die Nachrechnungen bestätigten diese Ergebnisse.

Nach diesen Vorarbeiten wurden gezielte Versuche zur Ermittlung der kinetischen Parameter in sieben ausgewählten Reaktionsmodellen anhand eines faktoriellen Versuchsplans durchgeführt. Die statistisch begründeten Tests auf Signifikanz der Parameter und auf Adäquatheit der Modelle ergaben, daß einige Modelle nicht, oder nur in ihrer degenerierten Form, für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse geeignet sind. Ein Vergleich mit der nichtlinearen Versuchsauswertung kam zu den gleichen Ergebnissen.

Aus den brauchbaren Modellen wurde anschließend mit Hilfe der Methode der modellfremden Diagnoseparameter das Modell

$$r = \frac{k \cdot p_{CO}}{(1 + K_1 \cdot p_{CO})^2}$$

als das beste Modell im untersuchten Versuchsbereich mit den Parameterwerten (Tangentialebenen-Vertrauensbereiche)

$$k : 3.0 \text{ E-05} \leq 4.7 \text{ E-05} \leq 6.4 \text{ E-05}$$

$$K_1 : 1.8 \leq 9.6 \leq 21.4$$

bei 240°C und

$$k : 0.4 \text{ E-05} \leq 1.5 \text{ E-05} \leq 2.5 \text{ E-05}$$

$$K1 : 10.1 \leq 19 \leq 45.9$$

bei 200°C herausgefunden.

Die großen Vertrauensbereiche der Parameter sind in erster Linie auf das Verhalten des Katalysators zurückzuführen, dessen Wirksamkeit - wie aus dem Alterungsdiagramm (Bild 24b) ersichtlich ist - zeitlich nicht stabil ist.

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. Nelles, H. Jankowski; R. Adler, B. Kubias, Ch. Salzer, "Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-gaskatalytischer Prozesse", Teil III, Chem. Techn. 30 (11) (1978), S. 555
- [2] S. Sattelberger; "Gradientenlose Reaktoren für heterogen-katalytische Gasreaktionen bei Normaldruck", Diplomarbeit 1973, Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Technische Chemie I
- [3] J.M. Berty; "Reactor for vapour-phase catalytic studies", Chemical Engineering Progress 70 (5) (1974) 78
- [4] U. Hoffmann, K. Gerlach; Chemie-Ingenieur-Technik 48 (1976) 784
- [5] H. Jankowski, J. Nelles, R. Adler, B. Kubias, Ch. Salzer; "Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-gaskatalytischer Prozesse", Teil II, Chem. Techn. 30 (9) (1978), S. 441
- [6] VDI-Wärmeatlas, Autorenkollektiv, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1977)
- [7] Ch. N. Satterfield; "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Cambridge (1970)
- [8] S. Ergun; Chem. Engng. Progr. 48 (1952) S. 89
- [9] J.H. Perry; "Chemical Engineer's Handbook", 4. Edition Mc Graw Hill Book Company, New York 1963
- [10] DISA-Hitzdrahtanemometerbeschreibung

- [11] "Modifizierte Integration nach ROMBERG", hinterlegt als FORTRAN-Unterprogramm in der Programmbibliothek des Instituts für Technische Chemie I (Cosy-Name D 151)
- [12] K. Riederle; "Kritische Beurteilung und Erprobung von Eichgeräten zur Eichung von Hitzdrahtanemometern", Diplomarbeit 1976, Universität Erlangen-Nürnberg
- [13] B. Egerer, U. Hoffmann, H. Hofmann; "Bemerkungen zur Theorie kontinuierlich betriebener Kreislaufreaktoren", Verfahrenstechnik 11 (1977), S. 150
- [14] M. Brittan, H. Bliss, Ch. Walker; "Kinetics of the Hopcalite-Catalyzed Oxidation of Carbon Monoxid", AIChE-J. 16 (1970), S. 305
- [15] W.C. Conner, C.O. Bennett; "Carbon Monoxide Oxidation on Nickel Oxide", J. Catal. 41 (1976), S. 30
- [16] A.W. Smith; "Oxidation of Carbon Monoxid on Copper Catalysts", J. Catal. 4 (1965, S. 172
- [17] V.G. Amerikov, L.A. Kasatkina; "IR-Spectra of Carbon Dioxide Adsorbed on Surfaces of Iron and Copper Oxides", Kinetika i Kataliz 12 (1971), S. 165
- [18] Ch. Sharma, P.A. Ramachandran, R. Hughes; "Kinetics of the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Oxide Catalysts", J. appl. Chem. Biotechnol. 26 (1976), S. 231
- [19] E. Eckert, V. Hlavacek, M. Marek; "Catalytic Oxidation of CO on $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Chemical Engineering Communications 1 (1973), S. 89
- [20] G. Emig, U. Hoffmann, H. Hofmann; "Handbuch zum DECHEMA-Kurs: Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle", Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1975
- [21] U. Hoffmann, G. Emig; "Planung und Auswertung von Versuchen für Modelle 1. und 2. Grades", Chemiker Zeitung 100 (1976), S. 324

- [22] E.J. Williams, N.H. Kloot; "Interpolation in a Series of Correlated Observations, Australian Journal of Applied Science 4 (1953), S. 1
- [23] "Quadratsummenminimierung nach Marquardt;, hinterlegt als FORTRAN-Unterprogramm in der Programmbibliothek des Instituts für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
- [24] L.K. Doraiswamy, D.G. Tajbl; "Laboratory Catalytic Reactors", Cat. Rev.-Sci. Eng. 10 (2) (1974), S. 177
- [25] M.L. Brisk, R.L. Day, M. Jones, J.B. Warren; "Development of a Stirred Gas-Solid Reactor for the Measurement of Catalyst Kinetics", Trans. Instn. Chem. Engrs., 46 (1968), S. T3
- [26] J.J. Carberry; "Designing Laboratory Catalytic Reactors", Industrial and Engineering Chemistry, 56 (1964), S. 39
- [27] H. Livbjerg, J. Villadsen; "Internal Recirculation Reactor for the Oxidation of Sulphur Dioxide on Vanadium Catalysts", Chemical Engineering Science, 26 (1971), S. 1495
- [28] K. Hedden, A. Löwe; "Kreislaufapparaturen für kinetische Untersuchungen von Reaktionen gasförmig-fest", Chemie-Ingenieur-Technik 38 (1966), S. 846
- [29] G.P. Korneichuk, M.Y. Rubanik; "A Reactor with a Piston Turbulence Generator for the Measurement of Catalytic Activity", Kinetika i Kataliz 2 (1961), S. 633
- [30] R. Römer; "Anwendung der Kreislaufapparatur zur kinetischen Untersuchung heterogen-katalytischer Gasreaktionen am Beispiel der PSA-Synthese", Doktorarbeit 1974, Technische Hochschule Darmstadt
- [31] K. Probst, K. Wohlfahrt; "Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen", Chem. Ing. Techn. 51 (1979), S. 737

- [32] F. Bayer; "Gasanalyse", Stuttgart 1941, S. 50
- [33] A. Wheeler; "Catalysis" Vol. 2 (Ed.: P.H. Emmet), Reinhold, New York 1955
- [34] P. Le Goff, A. Zoulalian; "Un Modèle Simple de Réaction-Diffusion-Conduction Thermique dans et autour d'une Particule l'oreuse", Partie I: Diffusion Interne, The Chemical Engineering Journal, 12 (1976) S. 33
- [35] M.L. Brisk, R.L. Day, M. Jones, J.B. Walker; AICHE Journal 16 (1970), S. 305
- [36] I.P. Sidorov, D.B. Kasanorvskaja, P.D. Andrejzew; Kinetika i Kataliz 3 (1962), S. 523
- [37] D.G. Tajbl, J.B. Simons, J.J. Carberry; Ind. Engng, Chem. Fund. 5 (1966), S. 171
- [38] J.B. Butt; AICHE Journal 8 (1962) S. 42
- [39] T.K. Perkins, H.F. Rose; AICHE Journal 4 (1958) S. 351
- [40] C.E. Brown, C.O. Benett; AICHE Journal 16 (1970) S. 817
- [41] G.L. Ross, P.H. Calderbank; Chem. Engng. Sci. 26 (1971) S. 2003
- [42] U. Fland; Dissertation 1978, Universität Erlangen-Nürnberg

9. Verzeichnis der Symbole und Indizes

9.1 Symbole

b_i	Schätzwert für den Modellparameter β_j	[-]
c_i	molare Konzentration der Komponente i	[kmol·m ⁻³]
c_p	Wärmekapazität	[kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
d	Durchmesser	[m]
D	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² ·sec ⁻¹]
D_M	molekularer Diffusionskoeffizient	[m ² ·sec ⁻¹]
E_A, E'_A	Aktivierungsenergie	[kJ·kmol ⁻¹]
$F_Y(v_1, v_2)$	Krit. Wert einer F-Verteilung mit der Konfidenzzahl γ und den Freiheitsgraden v_1 und v_2	[-]
g	Erdbeschleunigung	[m·sec ⁻²]
h	Wärmeübergangszahl Katalysator-Fluid	[kJ·m ⁻² ·sec ⁻¹ ·K ⁻¹]
(-ΔH)	Reaktionsenthalpie	[kJ·kmol ⁻¹]
k'	Stoffübergangszahl Katalysator-Fluid	[m·sec ⁻¹]
k	kinetischer Parameter	[kmol·kg ⁻¹ ·sec ⁻¹] Kata
K1, K2, K3	kinetische Parameter	[bar ⁻¹]
L	Leerstelle auf der Katalysatoroberfläche	[-]
m	Anzahl der Einstellgrößen (Faktoren), kinet. Parameter	[-]
M_i	Molekulargewicht der Komponente i	[kg·kmol ⁻¹]
n	Versuchszahl, kinet. Parameter	[-]
H	Höhe der Katalysatorschütttschicht	[m]

n_i	Anzahl der Wiederholungen einer Versuchseinstellung	
p	Anzahl der Parameter	$[-]$
p_i	Partialdruck der Komponente i	$[\text{bar}]$
Δp	Druckdifferenz	$[\text{mm WS}]$
P	Absolutdruck	$[\text{bar}]$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$[\text{kmol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Kata}}^{-1}]$
R	Gaskonstante	$[\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
s^2	Schätzwert für die Fehlervarianz $\hat{\sigma}^2$	$[-]$
S	spezifische Oberfläche	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Kata}}^{-1}]$
t	Zeit	$[\text{sec}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
v	Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}]$
	Varianzverhältnis	$[-]$
$\dot{v}$	Volumenstrom	$[\text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}]$
V	Reaktorvolumen	$[\text{m}^3]$
$V(R)$	Reaktionsvolumen	$[\text{m}^3]$
$W(R)$	Katalysatormasse	$[\text{kg}]$
x_{ij}	Einstellvariable j beim i -ten Versuch	$[\text{Vol.}\%]$
$\tilde{x}_{ij}$	Normierte Einstellvariable	$[-]$
$x_{\max, j}$	Maximalwert der Einstellvariablen j	$[\text{Vol.}\%]$
$x_{\min, j}$	Minimalwert der Einstellvariablen j	$[\text{Vol.}\%]$
y_i	Molenbruch der Komponente i , Beobachtungswert des i -ten Versuchs	
$\hat{y}$	linke Seite der Regressionsgleichung	$[\text{kmol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Kata}}^{-1}]$

β_i	Modellparameter	[-]
ε	Porosität, Fehler	$[m^3_{\text{Gas}} \cdot m^{-3}_{\text{Kata}}]$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$[kJ \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot K^{-1}]$
μ	dynamische Viskosität	$[kg \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}]$
ν	kinematische Viskosität	$[m^2 \cdot sec^{-1}]$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	[-]
ρ	spez. Gewicht	$[kg \cdot m^{-3}]$
σ^2	Fehlervarianz	[-]
τ, τ'	Verweilzeit	[sec]
	Tortuosity-Faktor	[-]

9.2 Indizes

G	Gas
K	Kühlmedium
L	Leerrohr
O	Anfang, Eingang
P	Partikel
R	Reaktionszone
S	Feststoff, Katalysator

Lebenslauf

16.10.1944 geb. in Füssen/Allgäu
Vater: Siegfried Sattelberger,
Kaufmann
Mutter: Maria, geb. Geisenhof

1950 - 1958 Volksschule in Füssen

1958 - 1961 Realschule in Marktoberdorf/Allgäu

1961 - 1963 Praktikum bei der Allgäuer Alpen-
milch AG in Biessenhofen

WS 1963/64 - Studium der Technischen Chemie an
SS 1968 der jetzigen Fachhochschule Nürnberg

1.11.1968 - Tätigkeit als Chemie-Ingenieur (grad.)
30.9.1969 bei der Fa. Technochemie in Heidel-
berg

15.2.1969 Prüfung zur Erlangung der Hochschul-
reife

WS 1969/70 - Studium des Chemie-Ingenieur-Wesens
SS 1973 an der Universität Erlangen-Nürnberg

1.11.1973 Abschluß der Diplomarbeit

15.11.1973 - Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
30.11.1974 Institut für Technische Chemie I,
Universität Erlangen-Nürnberg

1.12.1974 - Wissenschaftlicher Assistent am
31.3.1979 Institut für Technische Chemie I,
Universität Erlangen-Nürnberg

seit 1.4.1979 Mitarbeiter bei der Gesellschaft für
Elektrometallurgie in Nürnberg

seit 5.11.1979 Leiter der Versuchsabteilung

